KOLLOID-ZEITSCHRIFT

101. Band Oktober 1942 Heft 1

Aus dem Institut für Kolloidchemie der Technischen Hochschule Dresden.

Über Kapillaren und Kapillarsysteme, XXIII$_1$.

Der Luftgehalt filmbildender, organischer Flüssigkeiten.

Von Erich Manegold und Freimut Peters (Dresden).

(Eingegangen am 7. August 1942)

Im Rahmen einer größeren Untersuchung, die sich mit den Eigenschaften und den spontanen und erzwungenen Änderungen flüssiger und fester Gasdispersionen befaßt, interessierte uns zunächst der normale Luftgehalt filmbildender, organischer Flüssigkeiten, ferner der Verbleib der Luft während der Filmbildung und schließlich ihr Einfluß auf die kapillar-stereometrischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften des fertigen Films.

In der Literatur sind uns bislang keine Arbeiten bekannt geworden, die sich mit dieser Fragestellung befaßt haben, obschon sie für den Korrosionsschutz bei Verwendung filmbildender Flüssigkeiten technisches Interesse besitzt.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich ausschließlich mit der experimentellen Ermittlung des Luftgehalts unter Verwendung einer Sprengel-Pumpe.

Die Ergebnisse werden durch den Bunsenschen Absorptionskoeffizienten zahlenmäßig wiedergegeben.

Tabelle I.

Lack	Herkunft	Fest-Substanz Gewichts-Proz.	Spez. Gewicht ϱ_{Fl} g/ccm
A. Nichtpigmentierte Lacke:			
Cellon-Lack	Handelsüblich	9,09	0,92
Zapon-Lack	Handelsüblich	7,36	0,90
Spiritus-Lack	Handelsüblich	53,07	0,94
Spritzlack	Handelsüblich	5,30	0,83
Bernstein-Lack	Handelsüblich	60,78	0,925
Benzoe-Lack	Handelsüblich	50,93	0,99
Kopal-Lack	Handelsüblich	61,70	0,93
Brauer-Lack	Handelsüblich	26,65	0,89
Japan-Lack	Handelsüblich	55,27	0,90
Ducolux	Handelsüblich	45,64	0,94
E. L.-Firnis	Handelsüblich	54,84	0,90
Leinöl	Handelsüblich		0,93
Leinöl-Firnis	Handelsüblich		0,935
Holzöl	Handelsüblich		0,93
B. Pigmentierte Lacke:			
Spiritus-Lack, schwarz	Handelsüblich		0,995
Ducolux, rot	Handelsüblich		
Spritzlack mit 10 Proz. Lithopone	selbsthergestellt		0,89
Spritzlack mit 10 Proz. Eisenoxydrot	selbsthergestellt		0,855
Holzöl mit 10 Proz. Lithopone	selbsthergestellt		1,015
Holzöl mit 10 Proz. Eisenoxydrot	selbsthergestellt		1,01
Cellon-Lack mit 10 Proz. Lithopone	selbsthergestellt		1,005
C. Gießlösungen für Membranen:			
Gießlösung	Herkunft	Fest-Substanz Gewichts-Proz.	Spez. Gewicht ϱ_{Fl} g/ccm
Nitrozellulose in Eisessig—Azeton			
a) dünnflüssig	selbsthergestellt	3,61	0,905
b) dickflüssig	selbsthergestellt	4,45	0,90
Nitrozellulose in Eisessig	Schering und Kahlbaum	8,41	1,08
Nitrozellulose in Äther—Alkohol	Schering und Kahlbaum	4,25	0,77
Nitrozellulose in Äther—Alkohol—Amylalkohol	selbsthergestellt	2,04	0,775
Azetylzellulose in Chloroform—Alkohol	selbsthergestellt	4,61	1,41
Azetylzellulose in Eisessig—Azeton	selbsthergestellt	2,64	0,92
Azetylzellulose in Azeton	selbsthergestellt	4,18	0,805

I. Die untersuchten Flüssigkeiten.

Wir untersuchten sowohl physikalisch wie chemisch härtende Flüssigkeiten (Streich- und Spritzlacke, pigmentierte und nichtpigmentierte Lacke, harzfreie und harzhaltige Öllacke) und verschiedene Gießlösungen für Membranen.

Die Tabelle I auf Seite 1 enthält einige Angaben zur Kennzeichnung der untersuchten Flüssigkeiten.

II. Die experimentelle Bestimmung des Luftgehalts.

A. Apparatur.

Die Bestimmung des Luftgehalts vollzieht sich im Prinzip folgendermaßen:

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird bei 20° und einem Gesamtdruck von 760 mm Hg mit wasserfreier Luft gesättigt. Durch Öffnung eines besonderen Hahns wird dann eine abgemessene Menge tropfenweise in den flachen Destillierkolben einer auf etwa 0,005 mm Hg evakuierten Apparatur abgelassen. Nach Öffnung eines weiteren Hahns erfolgt in regulierbarer Weise die Destillation des Lösungsmittels in zwei Ausfriertaschen, die mit flüssiger Luft abgekühlt werden.

Die in die Vakuumapparatur sich expandierende Luftmenge wird zunächst mit einem Mc Leod-Manometer grob gemessen und dann unter Verwendung einer Sprengelpumpe in einer Bürette angesammelt, in der das Volumen der abgegebenen Luft bei konstantem Druck (760 mm Hg) und konstanter Temperatur (25°) abgelesen werden kann.

Mit Hilfe einer besonderen Umfüllvorrichtung kann diese Luft durch Ausfrieren von den letzten Lösungsmitteldämpfen befreit werden.

In Fig. 1 ist der Aufbau der Apparatur schematisch dargestellt.

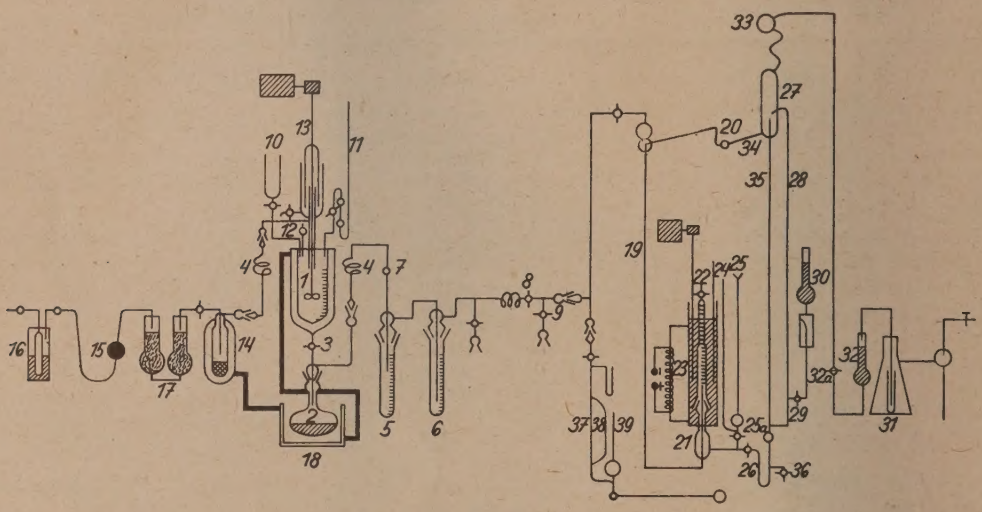


Fig. 1

Das doppelwandige, graduierte und heizbare Gefäß (1) dient zur Aufnahme der zu untersuchenden Flüssigkeit, die mit dem in einer Hg-Tasse befindlichen Rührer (13) durchrührt werden kann. Ein Ultrathermostat sorgt für eine konstante Temperierung von 20°.

Das Gefäß (1) ist mit einem mehrfach durchbohrten Stopfen verschlossen. Er trägt den Einfüllstutzen (10), ein Paraffinölmanometer (11), den Rühreraufsatz (13) und ein Lufteinlaßventil (12).

Die zur Sättigung und zur Einstellung des Gesamtdruckes von 760 mm Hg verwendete Luft wird mit dem Blasebalg (15) in das graduierte Gefäß gedrückt, nachdem sie in einer KOH-Waschflasche (16) von CO_2, in einem Blaugelturm (17) von Wasserdampf befreit und in einem doppelwandigen Gefäß (14) vorgewärmt und mit Lösungsmitteldampf gesättigt wurde.

Ein Spezialhahn (3) verbindet das graduierte Gefäß mit dem flachen Destillierkolben (2), der durch einen heizbaren Metalltopf (18) auf konstanter Versuchstemperatur gehalten wird (20°).

Ein Feinregulierhahn (7), der die Destillationsgeschwindigkeit reguliert, schließt ihn gegen die Ausfriertaschen (5 und 6) ab.

Der im Metalltopf ruhende Destillierkolben und das mit ihm verbundene graduierte Gefäß

und die Rührvorrichtung sind auf einem nach vorn und rückwärts wirkenden Schüttelbrett montiert, das durch einen Motor in Schüttelbewegungen versetzt werden kann. In der Achse des Schüttelbrettes nehmen 2 Glasspiralen (4) in den Ab- und Zuführungsrohren die Spannung auf.

Die Ausfriertaschen werden mit flüssiger Luft gekühlt. Ein Hahn (8) schließt sie gegen die Sprengelpumpe (19) ab. Ein weiterer Hahn (9) verbindet die Apparatur mit einer Ölpumpe, die ein Vorvakuum von etwa 1 mm Hg erzeugt.

Die von der filmbildenden Flüssigkeit abgegebene Luft befindet sich in der Apparatur zwischen den Hähnen 3 und 8 eingeschlossen. Mit Hilfe einer an Hahn 8 angeschlossenen Sprengelpumpe wird sie aus diesem Raum entfernt und einer Meßvorrichtung zugeführt.

Die Sprengelpumpe ist folgendermaßen aufgebaut:

Aus dem Vorratsgefäß (27) fließt ein langsamer, durch den Hahn (20) regulierbarer Quecksilberstrom tropfenweise in das mit dem Rezipienten verbundene Fallrohr (19). Jeder Tropfen schließt dabei mit dem vorhergehenden ein kleines Gasvolumen ab, das mit dem Quecksilber in das Auffanggefäß (21) gelangt, wo sich das Gas von dem Quecksilber trennt und in die Meßbürette (22) emporsteigt. Um kleine und große Gasmengen messen zu können, ist der Querschnitt der Bürette in drei Stufen nach unten erweitert (2 ccm, 8 ccm, 20 ccm).

Das aus dem Auffanggefäß (21) abfließende Quecksilber wird in dem 80 cm langen Saugrohr (28) durch aufsteigende Luftblasen in das Vorratsgefäß (27) transportiert. Die Geschwindigkeit der aufsteigenden Luftblasen wird durch den Hahn (29) reguliert.

Das Vorratsgefäß (27) ist gegen Verspritzen von Quecksilber durch die Falle (33), gegen Wasserdampf durch Blaugel (32) und gegen Wassereintritt durch das Rückschlagventil (31) gesichert. Der Auslaßhahn (36) gestattet die Entnahme von Quecksilber aus der Pumpe.

Der Gasdruck in der Pumpe bzw. der Apparatur wird mit einem Mc Leod-Manometer (37, 38, 39) gemessen, das mit 2 Meßbereichen (0,4—0,0001 mm und 1,2—0,01 mm) versehen ist.

Nach Beendigung des Versuches wird die in der Meßbürette angesammelte Luftmenge bei konstanter Temperatur (25°) und konstantem Druck (760 mm) abgelesen. Zu dem Zweck wird der Hahn (26) und — nach Füllung des Fallrohres (19) mit Hg — auch der Hahn (20) geschlossen. Dann läßt man durch den Hahn (9) vorsichtig Luft in die Pumpe eintreten, öffnet den Hahn (25a) und reguliert in dem Manometer (24) einen Druck von 760 mm Hg ein.

Die Temperatur der Luft wird durch ein Wärmebad mit Rührer (23) auf 25° gehalten.

Für die Handhabung der Apparatur seien noch folgende Hinweise gegeben:

Nach Sättigung der im graduierten Gefäß (1) befindlichen Flüssigkeit mit Luft bei 20° und einem Gesamtdruck von 760 mm wird die zwischen den Hähnen 3, 20 und 26 eingeschlossene Apparatur mit der an Hahn (9) angeschlossenen Ölpumpe auf etwa 1 mm Hg evakuiert, während in dem Raum zwischen den Hähnen 20, 26 und 32a volles Wasserstrahlvakuum erzeugt und dauernd aufrecht erhalten wird.

Jetzt wird die Ölpumpe durch Schließung des Hahns (9) ab- und die Sprengelpumpe durch Öffnung der Hähne (26 und 20) eingeschaltet. Der letztere wird nur so weit geöffnet, daß pro Sekunde etwa 1 Quecksilbertropfen in das Fallrohr eintritt. Für den Rücktransport des Quecksilbers in das Vorratsgefäß wird dann der Lufteinlaßhahn (29) vorsichtig geöffnet und so eingestellt, daß etwa 1—5 cm lange Luftblasen das Quecksilber in lebhaftem Strom in das Vorratsgefäß zurücktransportieren.

Sobald die Sprengelpumpe die gesamte Apparatur auf etwa 0,005 mm Hg evakuiert hat, wird der Hahn (26) geschlossen und die in der Meßbürette angesammelte Luft mit der Wasserstrahlpumpe abgesogen.

Während des Evakuierens werden die Ausfriergefäße mit flüssiger Luft abgekühlt.

Durch Öffnen des Hahns (2) läßt man bei geschlossenem Hahn (7) tropfenweise die mit Luft gesättigte Flüssigkeit in der gewünschten Menge (etwa 100 ccm) in den Destillierkolben eintreten. Starker Schaumbildung kann man durch gelindes Erwärmen mit einem Brenner entgegenwirken. Das eingetretene Flüssigkeitsvolumen wird an der Mensur des Gefäßes abgelesen. Jetzt wird der Regulierhahn (7) ein wenig geöffnet, so daß die auf Tieftemperatur abgekühlten Ausfriertaschen die mit der abgegebenen Luft vermischten Lösungsmitteldämpfe aufnehmen und ausfrieren. Die im Gasraum verbleibende Luft wird nach Einschaltung der Sprengelpumpe der Meßbürette zugeführt.

Ist die in Freiheit gesetzte Luftmenge und ihr am Mc Leod abgelesener Druck relativ groß, so muß der Eintritt der Luft an dem Einlaßhahn (29) entsprechend erhöht werden, damit die Druckdifferenz in der Sprengelpumpe zwischen dem Vorratsgefäß (27) und der Apparatur genügend groß bleibt.

Scheiden sich die Lösungsmitteldämpfe in den Ausfriergefäßen zu schnell aus, so besteht die Gefahr, daß Luft mitgerissen und eingeschlossen wird. Um dies zu vermeiden, wird der Hahn (7) nur zeitweise geöffnet und das Ausfrieren und Abpumpen portionsweise durchgeführt, bis der Druck in der Apparatur genügend tief gesunken ist.

Die in dem Destillierkolben verbleibenden festen Bestandteile können nach Beendigung des Versuches gewogen werden. Der Gehalt der Flüssigkeit an Festsubstanz wurde jedoch in Spezialversuchen bestimmt.

B. Die Arbeitsweise der Apparatur.

Um mit der beschriebenen komplizierten Apparatur rationell arbeiten zu können, ist es nützlich, sich über ihre Arbeitsweise theoretisch und praktisch Klarheit zu verschaffen.

1. Die Abschätzung der abgegebenen Luftmenge.

Da manche Flüssigkeiten sehr viel Luft gelöst enthalten, ist es wichtig zu wissen, ob die benutzte Meßbürette zur Aufnahme der Luft ausreicht oder eine kleinere Flüssigkeitsmenge anzuwenden ist. Auf folgende Weise läßt sich dies hinreichend genau entscheiden:

Bezeichnen wir das in der Meßbürette bei 25° und 760 mm Hg gemessene Luftvolumen mit v_B und das „scheinbare Volumen" der Apparatur, einschließlich der auf Tieftemperatur befindlichen Ausfriergefäße mit V_A^*, so gilt:

$$v_B = V_A^* \frac{(\Pi a)_L \cdot 298}{760 \cdot T}, \qquad (1)$$

$(\Pi a)_L$ = Anfangsdruck der Luft in mm Hg in der Apparatur nach völliger Destillation der Flüssigkeit in die auf Tieftemperatur befindlichen Ausfriergefäße;

T = absolute Raumtemperatur ohne Berücksichtigung der Tieftemperatur in den Ausfriergefäßen.

Beispiel: Entgastes Flüssigkeitsvolumen = 100 ccm.
$V_A^* = 736$ ccm;
$(\Pi a)_L = 15$ mm;
$T = 293$;
$v_B = 14{,}8$ ccm bei 25° und 760 mm.

Die Berechnung des „scheinbaren Volumens" V_A^* wird in einem späteren Abschnitt beschrieben.

2. Die Abschätzung der in der Apparatur verbleibenden Restluftmenge.

Es ist natürlich stets erwünscht, die entbundene Luftmenge mit der Sprengelpumpe möglichst restlos in die Meßbürette überzuführen. Da aber der Gasdruck in der Apparatur mit fortschreitender Überführung dauernd sinkt, wird die Leistung der Sprengelpumpe naturgemäß schließlich so klein, daß es zweckmäßiger wird, die in der Apparatur verbleibende Restluftmenge abzusehätzen, als sie in sehr langen Versuchszeiten in die Meßbürette überzuführen, zumal die Restluftmenge oft innerhalb der Versuchsfehler liegt.

Die Abschätzung der Restluftmenge geschieht nach folgender Formel:

$$v_R = V_A^* \frac{(\Pi e)_L \cdot 298}{760 \cdot T} \qquad (2)$$

bei 25° und 760 mm.

$(\Pi e)_L$ = Enddruck der Luft (mm Hg) in der Apparatur nach Überführung von

$$v_B = V_A^* \frac{(\Pi a - \Pi e)_L\, 298}{760 \cdot T}$$

ccm Luft von 25° und 760 mm Hg in die Meßbürette;

T = absolute Raumtemperatur (ohne Berücksichtigung der Tieftemperatur in den Ausfriergefäßen).

Betragen die Versuchsfehler 1 Proz., so kann der Versuch abgebrochen werden, wenn der Quotient

$$\frac{v_R}{v_B} 100 = \frac{(\Pi e)_L}{(\Pi a - \Pi e)_L} \cdot 100$$

kleiner als 1 wird.

Beispiel: Versuchsfehler = 1 Proz.;
$(\Pi a)_L = 10{,}1$ mm Hg. Abbruch des Versuches bei $(\Pi e)_L = 0{,}1$ mm;
$(\Pi a)_L = 1{,}01$ mm Hg. Abbruch des Versuches bei $(\Pi e)_L = 0{,}01$ mm.
Das erreichbare Endvakuum beträgt 0,005 mm Hg.

3. Die Arbeitsgleichung der Sprengelpumpe.

Um die Gesamtdauer eines Versuches abzuschätzen, ist die Kenntnis der Zeit notwendig, in der die Sprengelpumpe den Luftdruck um 1 Zehnerpotenz verringert. Beträgt zur Zeit t der Luftdruck in der Apparatur und im obersten Teil des Fallrohres Π_t mm Hg und fallen pro Sekunde n Quecksilbertropfen in das Fallrohr, von denen jeder das Luftvolumen v aus dem Gasraum entfernt, so gilt:

$$dV = n\, v\, dt.$$

Da

$$\frac{dV}{V_A^*} = \frac{d\Pi}{\Pi_t},$$

so liefert die Substitution

$$\frac{d\Pi}{\Pi_t} = \frac{n v}{V_A^*} dt.$$

Berücksichtigt man, daß zur Zeit $t = 0$ der Anfangsdruck $\Pi_t = \Pi a$ herrscht, so liefert die Integration schließlich

$$t = \frac{V_A^*}{n v\, 0{,}4343} \log \cdot \frac{\Pi a}{\Pi_t} \text{sec}. \qquad (3)$$

Um den Anfangsdruck Πa um 1 Zehnerpotenz zu verringern, sind also

$$t_{0,1} = \frac{V_A^*}{n v\, 0{,}4343}$$

Sekunden aufzuwenden. Die Arbeitsgleichung läßt erkennen, daß der Druck bei linear ansteigender Wartezeit logarithmisch abfällt.

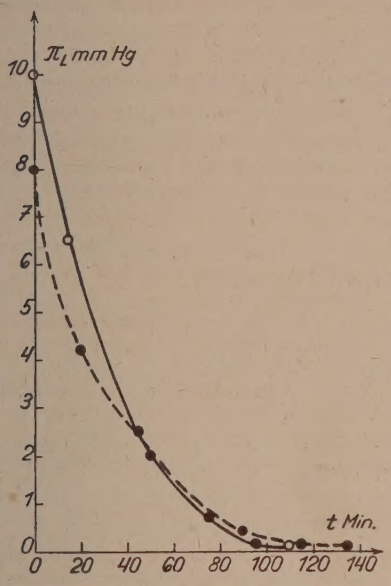


Fig. 2

Beispiel: In der Fig. 2 ist die Pumpgeschwindigkeit der Sprengelpumpe für 2 Versuche wiedergegeben. Das Volumen der abgepumpten Luft beträgt:

Versuch Nr. 1 $v_B = 7{,}7$ ccm.
Versuch Nr. 2 $v_B = 10{,}0$ ccm.

Diese Werte ermöglichen nun die Berechnung des „scheinbaren Volumens" V_A^* nach der Gleichung:

$$V_A^* = \frac{v_B\, 760\, T}{298\,(\Pi_a - \Pi_e)} \text{ ccm.}$$

Versuch Nr. 1: $v_B = 7{,}7$ ccm;
$T = 293^0$;
$\Pi_a = 8$ mm Hg;
$\Pi_e = 0{,}055$ mm Hg nach 140 Min.;
$V_A^* = 724{,}3$ ccm.

Versuch Nr. 2: $v_B = 10{,}0$ ccm;
$T = 293^0$;
$\Pi_a = 10$ mm Hg;
$\Pi_e = 0{,}01$ mm Hg nach 170 Min.;
$V_A^* = 748{,}3$ ccm.

Das wahre Volumen der Apparatur (V_A) ist natürlich kleiner, denn die Tieftemperatur der beiden Ausfriergefäße ist nicht berücksichtigt, sondern für die gesamte Apparatur ist eine gleichmäßige Raumtemperatur angenommen. Da die Größe des „scheinbaren Volumens" mit der Größe der Ausfriergefäße und mit ihrer Eintauchtiefe in die flüssige Luft wechselt, so können wir nur einen Mittelwert angeben, der für die Überschlagsrechnungen jedoch völlig ausreicht.

Das mittlere scheinbare Volumen der Apparatur beträgt:

$$(V_A^*)_{mittel} = 736 \text{ ccm.}$$

Unter Verwendung dieses Zahlenwertes ergibt sich aus Gl. 3 für die unter dem Druck Π_t sekundlich aus dem Gasraum entfernte Luftmenge:

Versuch Nr. 1: $nv = 0{,}4365$ ccm. Versuch Nr. 2: $nv = 0{,}4985$ ccm.

Setzt man $nv = 0{,}499$ ccm (Beispiel 2), so findet man für die Zeit, in der der Druck auf $^1/_{10}$ seines Anfangswertes gesunken ist:

$$t_{0,1} = 57 \text{ Min.}$$

Der Versuch lieferte für das Druckintervall:

10 mm bis 1	mm Hg	$t_{0,1}$ =	67 Min.
1 mm bis 0,1	mm Hg		43 Min.
0,1 mm bis 0,01	mm Hg		60 Min.
		im Mittel =	56,5 Min.

C. Die Prüfung der Apparatur.

Zur Festlegung der Fehlergrenzen und zur Prüfung der Arbeitsweise der Apparatur wurden folgende Versuche ausgeführt:

1. Experimentelle Bestimmung des Bunsenschen Absorptionskoeffizienten von Luft in Wasser und Vergleich des Resultates mit dem im Landolt-Börnstein tabellierten Wert.

2. Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Messungen.

3. Bestimmung der im Ausfriergefäß okkludierten Luft.

4. Bestimmung der von der Sprengelpumpe mitgeführten Lösungsmitteldämpfe.

1. Der Bunsensche Absorptionskoeffizient (β).

Die quantitative Kennzeichnung der Gaslöslichkeit erfolgt meist durch den Bunsenschen Absorptionskoeffizienten. Er bezeichnet das auf 0^0 und 760 mm Hg reduzierte Gasvolumen, das von 1 ccm einer Flüssigkeit unter den Versuchsbedingungen (t^0, Gesamtdruck P mm Hg. Teildruck Π mm Hg) aufgenommen wird, bezogen auf einen Teildruck von $\Pi = 760$ mm Hg.

Bezeichnet man das von 1 ccm Flüssigkeit bei den Versuchsbedingungen gelöste Gasvolumen mit b, so gilt

$$b \cdot P = b_0 \cdot 760 \cdot \frac{T}{273}$$

und weiter nach Henry

$$b_0 : \beta = (\Pi)_L : (\Pi_0)_L,$$

$(\Pi_0)_L = 760$ mm Hg;
Π_L = Partialdruck der Luft bei Sättigung.

Die Kombination liefert:

$$\beta = \frac{b}{760} \frac{P\, 273\, (\Pi_0)_L}{T\, (\Pi)_L} \text{ (dimensionslos).} \qquad (4)$$

Für unsere Versuchsbedingungen resultiert:

$$\beta = \frac{b \cdot 760 \cdot 273}{(H)_L \, 293}$$

oder

$$b = \frac{\beta \cdot (H)_L \cdot 293}{760 \cdot 273}.$$

Bei den Versuchen wird zwar die Flüssigkeit bei 20° und $P = 760$ mm Hg mit Luft gesättigt, aber das von V_F ccm Flüssigkeit abgegebene Luftvolumen v_B bei 25° und 760 mm Hg gemessen.

Man muß deshalb das letztere noch auf 20° reduzieren, und wir erhalten schließlich:

$$b = \frac{v_B \, 293}{v_F \, 298}$$

und

$$\beta = \frac{v_B \, 760 \, 273}{v_F \, 298 \, (H)_L}. \qquad (5)$$

Der im Landolt-Börnstein tabellierte und aus den β-Werten für N_2, O_2 und Ar berechnete Bunsensche Koeffizient für Luft in Wasser beträgt bei 20°

$$\beta = 0{,}01871^1).$$

In vier Einzelversuchen bestimmten wir mit unserer Apparatur:

$\beta =$	0,01945	
	0,01929	
	0,01825	
	0,01847	
im Mittel	0,01886	$\pm$ 0,00061
Fehler im Mittel	$\pm$ 0,00015	$= \pm$ 0,795 Proz.

[NB. Verwendet man den von Fox gemessenen β_{N_2}-Wert, so ergibt sich $\beta_{Luft} = 0{,}01908$.]

2. Die Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen.

In 3 verschieden zusammengesetzten 4 proz. Kollodiumlösungen wurde das in 100 ccm Flüssigkeit enthaltene Luftvolumen v_B gemessen. Folgende Werte wurden erhalten:

Lösung I	Lösung II	Lösung III
$v_B = 10{,}43$ ccm	11,19 ccm	12,73 ccm
10,26	11,78	12,83
10,42		12,82
10,37 $\pm$ 0,11	11,49 $\pm$ 0,3	12,79 $\pm$ 0,06
	im Mittel.	

3. Die im Ausfriergefäß okkludierte Luft.

Wenn sich die Lösungsmitteldämpfe bei großer Destilliergeschwindigkeit in den Ausfriergefäßen niederschlagen, können erhebliche Luftmengen mitgerissen und okkludiert werden.

In Sonderversuchen wurde eine Okklusion von 0,2 bis 0,5 ccm Luft gemessen (etwa 2—5 Proz. der Gesamtluft).

Macht man aber die Destilliergeschwindigkeit durch Feineinstellung des Regulierhahnes (7) genügend klein und führt man das Ausfrieren portionsweise durch, so liegt das okkludierte Luftvolumen innerhalb der Fehlergrenzen.

4. Die Bestimmung der mitgeführten Lösungsmitteldämpfe.

Ist die Destilliergeschwindigkeit infolge hoher Flüchtigkeit des Lösungsmittels oder zu weiter Öffnung des Regulierhahnes (7) sehr groß, so können geringe Dampfmengen die Ausfriergefäße passieren und durch die Sprengelpumpe der Meßbürette zugeführt werden. Das gemessene Luftvolumen würde dann zu groß ausfallen.

Um diese Fehlermöglichkeit zu prüfen, wurde die in der Meßbürette angesammelte Luft mehrmals durch eine besondere Ausfrierapparatur geleitet, die ebenfalls mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Dann wurde das Luftvolumen noch einmal in der Meßbürette bestimmt.

In fünf verschiedenen Versuchen wurde festgestellt, daß die von der Sprengelpumpe überführte Luft keine meßbaren Mengen von Lösungsmitteldämpfen enthielt. Die für diese Versuche benutzte Zusatzapparatur ist in Fig. 3 schematisch dargestellt. Zwei parallel liegende Behälter (40 und 41) sind mit je einem Dreiwegehahn (42 und 43) an eine Rohrleitung angeschlossen, die an dem einen Ende mit der Meßbürette (Schliff ohne toten Raum 44) und an dem anderen Ende über eine Hg-Falle mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht. An jedem Behälter ist mit Gummischlauch eine Niveaubirne (48) und (49) angeschlossen. Sie sind mit Quecksilber gefüllt und können über einen Dreiwegehahn an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen oder mit der

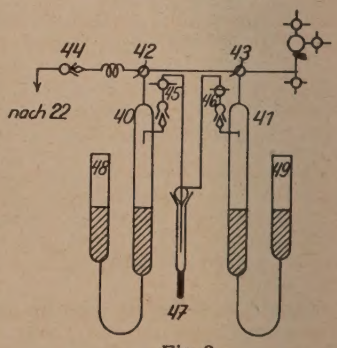


Fig. 3

[1]) L. W. Winkler, Ber. Dtsch. chem. Ges. 34, 1408 (1901). „Die Löslichkeit der Gase in Wasser."

Außenluft in Verbindung gebracht werden. Zwischen den beiden Behältern befindet sich ein durch die Hähne (45 und 46) absperrbares Mikroausfriergefäß (47), das mit flüssiger Luft gekühlt wird.

Nach völliger Evakuierung des Ausfriergefäßes wird die in der Meßbürette angesammelte Luft durch die anfangs mit Quecksilber gefüllten Behälter (40) hineingesogen und von hier aus durch das Ausfriergefäß in den zweiten Behälter gedrückt, der ebenfalls anfangs mit Quecksilber gefüllt ist. Die Luft in dem Ausfriergefäß wird durch mehrmaliges Hin- und Herdrücken von den Lösungsmitteldämpfen befreit und schließlich wieder der Meßbürette zugeleitet, wo ihr Volumen wiederum bei 25° und 760 mm gemessen wird.

Der Unterschied zwischen der ersten und der zweiten Volumenmessung gibt den Volumenanteil der Lösungsmitteldämpfe an.

Wenn wir auch bei unseren Versuchen keine meßbare Überführung von Lösungsmitteldämpfen in die Meßbürette feststellen konnten, so ist es doch nützlich, sich über diese Fehlerquellen etwas genauer zu orientieren.

Bezeichnen wir den Partialdruck der Luft bzw. des Dampfes mit Π_L bzw. Π_D, so ist der Gesamtdruck P in der Apparatur gegeben durch

$$P = \Pi_L + \Pi_D.$$

Hierbei ist zu beachten, daß der Partialdruck der Luft mit wachsender Evakuierung abnimmt, während der Partialdruck des Dampfes konstant ist und dem Sättigungsdampfdruck des Kondensats in dem Ausfriergefäß bei der Temperatur der flüssigen Luft entspricht.

Die Zahl der im Volumen V_A^* vorhandenen Luft- bzw. Dampfmoleküle ist gegeben durch

$$N_L = \frac{6{,}06 \cdot 10^{23} \cdot 273 \cdot \Pi_L \cdot V_A^*}{22\,400 \cdot 760 \cdot T} = k \Pi_L \cdot V_A^* \quad (6)$$

$$N_D = \frac{6{,}06 \cdot 10^{23} \cdot 273 \cdot \Pi_D \cdot V_A^*}{22\,400 \cdot 760 \cdot T} = k \Pi_D \cdot V_A^*. \quad (7)$$

Für die Gesamtzahl gilt dann

$$Z = k \cdot V_A^* (\Pi_L + \Pi_D). \quad (8)$$

Mit der Sprengelpumpe werden dZ Luft- und Dampfmoleküle im Volumen dV_A abgepumpt.

$$dZ = k \cdot dV_A (\Pi_L + \Pi_D).$$

Ferner gilt

$$\Pi_L \cdot dV_A = V_A \cdot d\Pi_L.$$

Die Substitution von dV_A liefert:

$$dZ = \frac{k \cdot V_A^* \cdot (\Pi_L + \Pi_D) \cdot d\Pi_L}{\Pi_L} =$$

$$= k \cdot V_A^* \cdot d\Pi_L + \frac{k V_A^* \Pi_D \cdot d\Pi_L}{\Pi_L}.$$

Beträgt der Partialdruck der Luft in der Apparatur zu Beginn der Evakuierung $(\Pi_L)_0$ und in einem beliebigen späteren Stadium $(\Pi_L)_t$, so liefert die Integration zwischen diesen Grenzen die Gesamtzahl der überführten Moleküle.

$$Z = k \cdot V_A^* \cdot [(\Pi_L)_0 - (\Pi_L)_t] + k \cdot V_A^* \Pi_D \cdot 2{,}3026 \log \frac{(\Pi_L)_0}{(\Pi_L)_t}. \quad (9)$$

Das erste Glied gilt für die Luft-, das zweite für die Gasmoleküle, deren Anzahl Z_L bzw. Z_D beträgt. Für den Quotienten $\frac{Z_D}{Z_L}$ resultiert

$$Z_D/Z_L = \frac{\Pi_D \cdot 2{,}3026 \cdot \log (\Pi_L)_0/(\Pi_L)_t}{(\Pi_L)_0 - (\Pi_L)_t}. \quad (10)$$

Die Größe der Quotienten Z_D/Z_L in Prozenten für $(\Pi_0)_L = 10$ mm und für verschiedene Werte von $(\Pi_t)_L$ und Π_D ist in der Tabelle II wiedergegeben.

Tabelle II.

$(\Pi_t)_L$	Π_D			
	1 mm	0,1 mm	0,01 mm	0,001 mm
0,01 mm	69,14 %	6,914 %	0,6914 %	0,069 %
0,001 „	93,20	9,32	0,932	0,0932
0,0001 „	115,2	11,52	1,125	0,1125

Wenn der Dampfdruck Π_D sehr gering ist, kann man die Apparatur weitgehend evakuieren, ohne wesentliche Mengen Lösungsmitteldämpfe mitzunehmen.

Da die Apparatur etwa bis 0,005 mm Hg evakuiert wurde, ist ein Dampfdruck Π_D von höchstens 10^{-2}—$1{,}5 \cdot 10^{-2}$ mm Hg zulässig, wenn die Versuchsfehlergrenze von 1 Proz. nicht überschritten werden soll. Hierauf ist bei der Wahl des Kühlungsmittels für die Ausfriertaschen zu achten.

Für die Abhängigkeit des Dampfdruckes Π_D von der absoluten Temperatur sind in der Literatur folgende Formeln angegeben:

Für Essigsäure (Henglein)

$$\log p = 7{,}503 - \frac{4035{,}5}{T \cdot 1{,}1343}$$

Für Azeton (Felsing und Durban)

$$\log p = -\frac{2968{,}212}{T} + 20{,}75878 - 40{,}8473 \cdot 10^{-3} T + 42{,}66239 \cdot 10^{-6} T^2$$

Für Äther (Taylor und Smith)

$$\log p = 13{,}882702 - \frac{2168{,}599}{T} - 0{,}0181465 \cdot T + 0{,}0000178195\, T^2.$$

Für die Temperaturen

$T =$ 81°	abs. =	siedender flüssiger Sauerstoff
193°		Azeton—Kohlensäure
253°		Eis—Kochsalz

findet man folgende Werte:

Essigsäure:	$7{,}768 \cdot 10^{-21}$	$1{,}56 \cdot 10^{-3}$	0,7658 mm Hg
Azeton:	$1{,}236 \cdot 10^{-10}$	$1{,}216 \cdot 10^{-1}$	24,99 mm Hg
Äther:	$5{,}423 \cdot 10^{-15}$	0,6391	68,82 mm Hg
	81° abs.	193°	252°

In Verbindung mit Tabelle II zeigen diese Werte, daß Eis—Kochsalz als Kältemischung in allen Fällen und Azeton—Kohlensäure für Azeton und Äther ungeeignet ist. Am besten wendet man flüssige Luft an, wobei man ganz sicher geht, daß der Dampfdruck des Lösungsmittels die Messungen nicht stört.

D. Die Bestimmung des Dampfdruckes der verwendeten Flüssigkeiten.

Für die Berechnung des Bunsenschen Absorptionskoeffizienten der Luft in den verschiedenen Flüssigkeiten ist noch die Kenntnis des Partialdruckes der Luft (Π_L) oder des Flüssigkeitsdampfes (Π_D) bei 20° notwendig.

In der Fig. 4 ist die Apparatur zur Bestimmung des Dampfdruckes schematisch dargestellt.

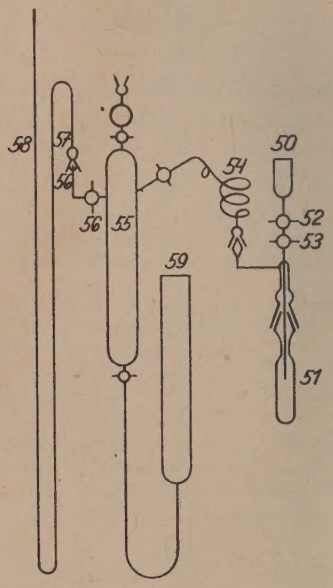


Fig. 4

Die zu untersuchende Flüssigkeit befindet sich in dem Trichter (50) der auf Bruchteile eines Millimeters evakuierten Apparatur. Nach Öffnung der Hähne (52 und 53) läßt man die Flüssigkeit langsam in das mit flüssiger Luft gekühlte Ausfriergefäß (51) einfließen. Hierbei entweicht die gelöste Luft in die evakuierte Apparatur. Sie wird abgepumpt, und die im Gefäß (55) verbleibende Restluft durch Hg verdrängt.

Nach Entfernung der flüssigen Luft wird die gesamte Apparatur in einem Luftthermostaten auf 20° temperiert. Nach genügend langer Wartezeit wird der zugehörige Dampfdruck an dem Manometer (58) abgelesen.

III. Die experimentellen Ergebnisse.

In der Tabelle III sind die Meßergebnisse angegeben. Es bedeuten:

Proz. F = nichtflüchtige Festsubstanz in Gew.-Proz.

ϱ_{Fl} = spezifisches Gewicht der Flüssigkeit.

v_B = Volumen des bei 20° und $P = 760$ mm Hg in 100 ccm Flüssigkeit gelösten Gases in ccm, gemessen bei 25° und 760 mm Hg.

Π_L = Partialdruck der Luft über der Flüssigkeit in mm Hg.

Π_D = Partialdruck des Flüssigkeitsdampfes in mm Hg.

β = Bunsenscher Absorptionskoeffizient.

ω = Ostwaldsche Löslichkeit bei 20° und 760 mm Hg.

$$= \frac{\text{Konzentration der Luft in der Flüssigkeit}}{\text{Konzentration der Luft im Gasraum}}$$

$$= \frac{v_B \cdot 293/298 \cdot 100}{\Pi_L/760} \text{ dimensionslos; } = \beta \frac{T}{273}.$$

$$\omega = \frac{v_B \cdot 293 \cdot 760}{100 \cdot 298 \cdot \Pi_L} = 7{,}473 \frac{v_B}{\Pi_L} \qquad (11)$$

$$\beta = \frac{v_B \cdot 273 \cdot 760}{100 \cdot 298 \cdot \Pi_L} = 6{,}96 \frac{v_B}{\Pi_L} \qquad (7)$$

$$\omega = 1{,}072\,\beta.$$

Die Flüssigkeiten sind in der Tabelle III nach abnehmenden β-Werten oder, sofern diese nicht berechnet werden konnten, nach abnehmenden v_B-Werten angeordnet.

Man sieht, daß die Absorptionskoeffizienten eine beträchtliche Größe erreichen können, die beim Spritzlack 10mal größer ist als für Wasser. In ihrer Größenordnung unterscheiden sich aber die β-Werte der verdünnteren Lösungen nicht erheblich von denen der reinen organischen Lösungsmittel, wie Äther, Azeton und Alkohol (vgl. Tabelle III D).

In den Ollacken ist relativ wenig Luft gelöst.

Interessant ist die Feststellung, daß ein Spritzlack, der mit einer Lackspritzpistole in ein Becherglas gespritzt wurde, keinen erhöhten Luftgehalt aufweist.

Im übrigen fällt auf, daß die Absorptionskoeffizienten mit wachsendem Gehalt an Festsubstanz (Nichtflüchtigem) abnehmen. Irgendwelche Schlüsse, die sich auf die Solvatation und den nichtlösenden Raum beziehen, können jedoch aus diesen Daten nicht gezogen werden, da die quantitative Zusammensetzung der untersuchten handelsüblichen Lacke nicht bekannt ist.

Tabelle III. Luftgehalt von filmbildenden Flüssigkeiten.

A. Nichtpigmentierte klare Lacke:

Lack	Proz. F Gew.-%	ϱ_{Fl} g/ccm	v_B ccm	Π_L mm Hg	Π_D mm Hg	β	ω
Spritzlack	5,3	0,83	18,01	661,0	99,0	0,1897	0,2036
gespritzt			17,02				
Cellonlack	9,09	0,92	13,31	618,8	141,2	0,1498	0,1607
Zaponlack	7,36	0,90	14,58	711,6	48,4	0,1427	0,1531
Brauerlack	26,65	0,89	9,13	716,7	43,3	0,0887	0,0952
Ducolux	45,64	0,94	8,8	751,2	8,8	0,0815	0,0877
E. L.-Firnis	54,84	0,90	7,91	730,9	29,1	0,0753	0,0808
Japanlack	55,27	0,90	7,58	750,5	9,5	0,0703	0,0755
Spirituslack	53,07	0,94	7,22	718,3	41,7	0,0700	0,0749
Bernsteinlack	60,78	0,925	7,42	753,3	6,7	0,0686	0,0736
Kopallack	61,7	0,93	6,93	749,8	10,2	0,0644	0,0691
Leinölfirnis		0,93	5,81	745,5	14,5	0,0558	0,0599
Leinöl		0,93	5,81	754,5	5,5	0,0536	0,0575
Benzoelack	50,93	0,99	5,12	720,8	39,2	0,0495	0,0531
[Wasser			1,99	742,5	17,5	0,01871	0,0200]

B. Pigmentierte Lacke.

	ϱ_{Fl} g/ccm	v_B ccm		ϱ_{Fl} g/ccm	v_B ccm
Spritzlack 10 Proz. Eisenoxydrot	0,855	17,92	Holzöl 10 Proz. Lithopone	1,015	6,10
Spritzlack 10 Proz. Lithopone	0,892	16,09	Holzöl 10 Proz. Eisenoxydrot	1,012	5,67
Cellonlack 10 Proz. Lithopone	1,005	12,22	Spirituslack schwarz	0,095	4,82
Ducolux rot		6,73			

C. Gießlösungen für Membranen:

Gießlösung	Proz. F Gew.-%	ϱ_{Fl} g/ccm	v_B ccm	Π_L mm Hg	Π_D mm Hg	β	ω
Nitrozellulose in Äther Alkohol (Kollodium)	4,25	0,77	11,9	410	350	0,2021	0,2172
Nitrozellulose in Äther Alkohol Amylalkohol	2,04	0,775	12,48	498	262	0,1745	0,1873
Azetylzellulose in Azeton	4,18	0,805	13,46	577	183	0,1624	0,1743
Azetylzellulose in Chloroform Alkohol	4,61	1,41	12,17	608	152	0,1394	0,1496
Azetylzellulose in Eisessig Azeton	2,64	0,92	12,3	663	97	0,1292	0,1386
Nitrozellulose in Azeton Eisessig, dünnflüssig	3,61	0,905	11,93	650	110	0,1278	0,1372
Nitrozellulose in Azeton Eisessig, dickflüssig	4,45	0,9	11,75	644	116	0,1270	0,1363

D. Reine Lösungsmittel.

Äther 20°	0,3150 berechnet
Alkohol 96 Proz. 20°	0,1182 berechnet
Alkohol abs. 20°	0,1338 berechnet
Azeton 20°	0,1471 berechnet
Wasser 20°	0,0187

Auch der Einfluß der Pigmente auf den Luftgehalt der Lacke läßt Zusammenhänge zwischen der Größe des β-Wertes und der Natur des Pigmentes erkennen. Vielleicht beruht dieser Unterschied auch hier auf der „aktiven" oder „inaktiven" Natur des Pigmentes, auf die McGregor[2]) bei seinen Untersuchungen „Über die Ursachen des Verfalls von Anstrichfilmen" hinweist.

[2]) I. McGregor, Paint, Oil a. chem. Rev. **100**, 12 (1938); Farbe u. Lack **76** (1939). „Über Ursachen des Verfalls von Anstrich-Filmen."

Danach gehören ZnO, Carbon Black und Eisenoxydrot zu den aktiven (öldurchdringbaren) Pigmenten, die sich fest mit dem Filmbildner verketten und zu einem Bestandteil des Filmgerüstes werden, während SiO_2, ZnS, TiO_2 und Lithopone zu den inaktiven (öl-nichtdurchdringbaren) Pigmenten gezählt werden, die nur lose in das Filmgerüst eingebettet sind.

Von den genannten Pigmenten wurden Eisenoxydrot und Lithopone als typische Vertreter dieser Gruppen dem Spritzlack und dem Holzöl zugesetzt und nach gründlicher Durchmischung auf den Luftgehalt untersucht.

Bezieht man die Gaslöslichkeit auf die im pigmentierten Lack vorhandene Flüssigkeit, so berechnet man für den Spritzlack mit 10 Proz. Lithopone:

Gewicht von 100 ccm pigmentiertem Lack:	89,2 g
Gewicht des Pigmentanteils:	8,92 g
Gewicht des flüssigen Anteils:	80,28 g
Volumen des flüssigen Anteils ($\varrho_{Fl} = 0{,}83$):	96,27 ccm
Volumen der gelösten Luft:	16,09 ccm
Für 100 ccm des flüssigen Anteils erhält man:	16,64 ccm
In 100 ccm unpigmentiertem Lack waren gelöst:	18,01 ccm
Differenz:	1,37 ccm

In 100 ccm des flüssigen Anteils im pigmentierten Lack sind also 1,37 ccm Gas weniger gelöst als in 100 ccm reinem Lack.

Umgekehrt verhält sich das Eisenoxydrot:

In 100 ccm reinem Lack im pigmentierten Lack waren gelöst:	19,33 ccm
In 100 ccm nicht pigmentiertem Lack waren gelöst:	18,01 ccm
Differenz:	1,32 ccm

Der Pigmentzusatz von 10 Proz. hat in diesem Falle den Luftgehalt um 1,32 ccm erhöht.

Mit Eisenoxyd bzw. Lithopone pigmentiertes Holzöl ergibt jedoch in beiden Fällen einen Luftgehalt, der über dem des Klarlackes liegt:

Luftgehalt des flüssigen Anteils in mit Lithopone pigmentiertem Holzöl.	6,213 ccm
Luftgehalt von 100 ccm nichtpigmentiertem Holzöl	5,108 ccm
Differenz	1,105 ccm

Bei einer Pigmentierung mit Eisenoxydrot stieg der Luftgehalt von 5,108 ccm auf 5,787 ccm für 100 ccm Flüssigkeit (Differenz 0,679 ccm).

Wir sind uns völlig klar darüber, daß diese spärlichen Daten, die an einigen „Laboratoriumslacken" gewonnen wurden, noch keine Rückschlüsse über den Zusammenhang zwischen Pigmentnatur und Luftgehalt der technischen Lacke zulassen.

IV. Die Entgasung durch Ultraschall.

Bekanntlich lassen sich Flüssigkeiten durch Hereinbringen in ein Ultraschallfeld entgasen[3]).

Nach Sörensen[4]) ist der Entgasungsgrad sehr stark von der Frequenz des Ultraschalls abhängig. Niedrige Frequenzen sind bei der Entgasung von Wasser oder Öl wirkungsvoller als hohe Frequenzen.

Da die Entgasung durch Ultraschall in apparativer Hinsicht viele Vorteile gegenüber der Vakuum-Methode aufweist, so wurde auch ein Teil der von uns untersuchten Flüssigkeiten durch Ultraschall entgast und deren Entgasungsgrad gemessen.

A. Die Apparatur.

Die Entgasung und die Messung des in Freiheit gesetzten Luftvolumens wurde in der in Fig. 5 skizzierten Apparatur vorgenommen.

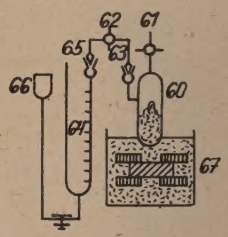


Fig. 5

Die zu entgasende Flüssigkeit befindet sich in dem Gefäß (60), das über eine Brücke (63) mit der 10-ccm-Meßbürette (64) in Verbindung steht. An die Meßbürette ist eine Vorratsbirne (66) angeschlossen. Die Birne des Niveaurohres wird mit Quecksilber gefüllt. Nach Einfüllung der Flüssigkeit wird die ganze Apparatur bei geöffnetem Hahn (61) durch Heben und Senken der Niveaubirne mit gesättigtem Dampf und Luft gefüllt. Dann wird der Hahn (61) geschlossen und die Apparatur in einem Luftthermostaten auf 20° temperiert. Nach Ausgleich der Menisken durch Öffnen des Hahns (61) wird der Stand des Meniskus an der Bürette abgelesen.

Jetzt wird die Apparatur mit dem Flüssigkeitsgefäß (60) in den auf eine Sprudelhöhe von 5 cm eingestellten Paraffinöl-Sprudel eines Quarz-Ultraschall-Generators (67) (350 KhZ, 180 Watt) hineingebracht. Nach einer Einwirkungszeit von 5 Minuten wird der Hahn (62) geschlossen und der

[3]) L. Bergmann, „Der Ultraschall" (Berlin 1939), 298.
[4]) Ch. Sörensen, Ann. d. Physik (V) 26, 121 (1935) (n. Bergmann).

Versuch abgebrochen, da sich die Flüssigkeit stark erwärmt.

Die Apparatur wird im Thermostaten wieder auf 20° temperiert, und nach erfolgtem Druckausgleich wird der neue Meniskenstand abgelesen. Die Differenz der beiden Ablesungen (v_a—v_e) ergibt die in Freiheit gesetzte Luftmenge.

B. Die Ergebnisse.

Die Meßergebnisse sind in der Tabelle IV wiedergegeben. Darin bedeuten:

V_{Fl} = Volumen der untersuchten Flüssigkeit (gesättigt bei 20°, 750 mm Gesamtdruck), ccm.

v_L = Volumen der ausgetriebenen Luft bei 20°, 750 mm Gesamtdruck gemessen, ccm.

Π_L = Partialdruck der Luft über der Flüssigkeit, mm Hg.

$(v_B)_u$ = Volumen der ausgetriebenen Luft bezogen auf 100 ccm Flüssigkeit, reduziert auf 25°, 760 mm Hg, ccm.

(v_B) = Volumen der in 100 ccm Flüssigkeit (gesättigt bei 20°, 750 mm Hg Gesamtdruck) gelösten Luftmenge, reduziert auf 25°, 760 mm Hg, ccm.

E Proz. = Entgasung in Vol.-Proz.
$= (v_B)_u/(v_B) \cdot 100$.

Die Umrechnung der Werte der Spalte v_L auf die Werte der Spalte $(v_B)_u$ erfolgte nach der Formel:

$$(v_B)_u = \frac{v_L \cdot 100 \cdot \Pi_L \cdot 298}{V_F \cdot 760 \cdot 293}. \qquad (12)$$

Die Größe (v_B) wurde nach der Formel (7)

$$(v_B) = \frac{\beta \cdot \Pi_L \cdot 298 \cdot 100}{760 \cdot 273}, = b \cdot 100$$

berechnet.

Tabelle IV. Entgasung mit Ultraschall in 5 Minuten.

Flüssigkeit	V_{Fl} ccm	V_L ccm	Π_L mm Hg	$(v_B)_u$ ccm	(v_B)	E % Vol.-%
Nitrozellulose in Äther—Alkohol (Kollodium)	25	4,3	400	9,21	11,61	79,3
Kollodium	20	4,0	400	10,71	11,61	91,5
Nitrozellulose in Azeton—Eisessig, dünnflüssig	25	1,1	640	3,77	11,74	32,1
Nitrozellulose in Azeton—Eisessig, dickflüssig	25	2,2	640	7,538	11,74	64,2
Leinölfirnis	30	0,2	744,5	0,517	5,97	11,1
Brauerlack	20	0,4	706,7	1,89	9,00	21,0
Spritzlack	20	0,75	651	3,27	17,73	18,4

Bei den hochviskosen Lacken führt die Entgasung durch Ultraschall zu recht unbefriedigenden Ausbeuten, die sich aber zweifellos durch Anwendung einer Vakuumapparatur und längere Schalleinwirkung (Erhitzung) wesentlich verbessern lassen.

Zusammenfassung.

Der normale Luftgehalt filmbildender, organischer Flüssigkeiten (Streich- und Spritzlacke, pigmentierte und nichtpigmentierte Lacke, harzfreie und harzhaltige Öllacke, Gießlösungen für Membranen) wird in einer Vakuumapparatur unter Verwendung einer Sprengelpumpe gemessen und durch den Bunsenschen Absorptionskoeffizienten ausgedrückt.

Die bei 20° und 760 mm Hg Gesamtdruck mit Luft gesättigten Flüssigkeiten lösen 5 bis 18 Vol.-Proz. Luft, während Wasser unter den gleichen Bedingungen nur 2 Vol.-Proz. löst.

Die Entgasung durch Ultraschall liefert bei den hochviskosen Lacken recht unbefriedigende Entgasungsgrade.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bern (Schweiz).

Zur Kenntnis der Sole mit blättchenförmigen Teilchen. Über kolloides Nickelhydroxyd.

Von W. Feitknecht, R. Signer und A. Berger (Bern, Schweiz).

(Eingegangen am 8. Juni 1942)

1. Einleitung.

Vor einiger Zeit wurde in dieser Zeitschrift zusammenfassend über laminardisperse Formen bei Hydroxyden und Hydroxydsalzen zweiwertiger Metalle berichtet[1]). Die Ausführungen bezogen sich ausschließlich auf Stoffe in Form von Gelen oder Koagelen. Es schien von einigem Interesse, die Untersuchungen auf Sole derartiger Verbindungen auszudehnen.

Bei kolloiden Lösungen mit stäbchen- oder fadenförmigen Teilchen gelang es in letzter Zeit, durch Heranziehung von Viskositätsmessungen und strömungsoptischen Untersuchungen weitgehend Einblick in die Natur dieser Systeme zu gewinnen[2]). Sole mit blättchenförmigen Teilchen müssen ähnliche Effekte geben. Peterlin und Stuart[3]) haben das viskosimetrische und strömungsoptische Verhalten solcher Lösungen kürzlich theoretisch behandelt und Formeln angegeben, die aus diesen Erscheinungen Größe und Form der Teilchen zu berechnen gestatten.

Von den Hydroxyden zweiwertiger Metalle neigt Nickelhydroxyd ganz besonders zur Bildung laminardisperser Formen[1]). Nickelhydroxydfällungen peptisieren zudem leicht und geben kolloide Lösungen. Tower und Cooke[4]) haben solche Lösungen vor einiger Zeit untersucht. Als chemisch und strukturell sehr einfache Verbindung schien das Nickelhydroxyd besonders geeignet zur Untersuchung des allgemeinen Verhaltens von Solen mit blättchenförmigen Teilchen. Da es kristallisiert ist, ergab sich die Möglichkeit, Form und Größe der Primärteilchen röntgenographisch zu ermitteln und mit der nach den Formeln von Peterlin und Stuart berechneten Größe der Teilchen in den Solen zu vergleichen. In der vorliegenden Mitteilung soll kurz über einige Beobachtungen bei der Peptisation von gefälltem Nickelhydroxyd und ihre Deutung und über die nach verschiedenen Methoden durchgeführten Bestimmungen der Teilchengröße in den durch Peptisation erhaltenen kolloiden Lösungen berichtet werden.

Wir haben auch versucht, die Teilchengröße ultramikroskopisch zu bestimmen. Da aber die kleinsten Teilchen im Ultramikroskop nicht mehr sichtbar waren, ließen sich unsere Messungen nicht quantitativ auswerten, und wir sehen von ihrer Besprechung hier ab.

Wenige Tage vor der Fertigstellung des Manuskripts erhielten wir die am Schluß beigefügten übermikroskopischen Aufnahmen zugesandt, die im Laboratorium für Übermikroskopie der Siemens und Halske A.-G. von einer von uns hergestellten Lösung in freundlicher Weise aufgenommen worden sind.

2. Peptisation von gefälltem Nickelhydroxyd.

Frisch gefälltes Nickelhydroxyd peptisiert beim Auswaschen. Die Erscheinung ist abhängig von der Konzentration der Lösungen, aus denen gefällt wurde. Niederschläge aus 0,1-n-Lösung peptisieren praktisch nicht, solche aus 0,5-n und konzentrierteren ziemlich stark; immerhin setzt sich die Hauptmenge des Niederschlages beim Zentrifugieren ab. Die so erhaltenen kolloiden Lösungen sind trüb und sedimentieren ganz langsam mit einer Geschwindigkeit von $^1/_2$ bis 1 mm pro Tag.

Die kolloid in Lösung gegangene Menge hängt vom Grad des Auswaschens ab und erreicht, wie aus Fig. 1 ersichtlich, ein Maximum beim 4. Waschwasser, um nachher wieder abzusinken. Es hängt dieses Verhalten wohl damit zusammen,

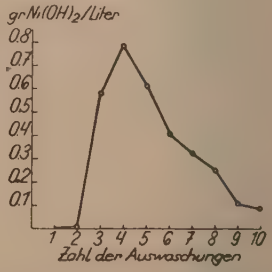


Fig. 1. Abhängigkeit der Menge des peptisierten Materials von der Zahl der Auswaschungen.

[1]) W. Feitknecht, Kolloid-Z. **92**, 257; **93**, 66 (1940).

[2]) Vgl. z. B. H. Staudinger, Organische Kolloidchemie, Die Wissenschaft, Bd. 93 (Braunschweig 1941).

[3]) Peterlin und Stuart, Z. Physik **112**, 129 (1939); **112**, 1 (1939).

[4]) Tower und Cooke, J. physic. Chem. **26**, 728 (1922); **28**, 176 (1924).

daß beim 4. Waschwasser die zur Peptisation gerade günstigste Elektrolytkonzentration erreicht ist.

Läßt man den Bodenkörper nach mehrmaligem Auswaschen, am besten unter dem 4. Waschwasser, stehen, so wird er allmählich durchscheinend, um nach ungefähr 2 Tagen ein fast klares zusammenhängendes Gel zu geben, das beim Schütteln mit der überstehenden Flüssigkeit vollständig in Lösung geht. Schüttelt man vor diesem Zeitpunkt, so geht nur ein Teil kolloid in Lösung, der Rest läßt sich durch Zentrifugieren abtrennen. In Fig. 2 ist für die optimalen Bedingungen, d. h.

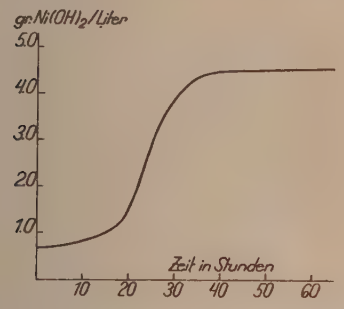


Fig. 2. Abhängigkeit der Menge des peptisierten Materials von der Zeit.

für das 4. Waschwasser, die in Lösung gegangene Menge in Abhängigkeit von der Zeit graphisch wiedergegeben. Wie man sieht, erhält man eine S-förmige Kurve; nach 40 Stunden geht der ganze Niederschlag in Lösung. Der zeitliche Verlauf der Peptisation ist demnach prinzipiell gleich, wie ihn seinerzeit Wo. Ostwald und H. Schmid[5]) bei der Peptisation von Aluminiumhydroxyd und A. v. Buzágh[6]) bei derjenigen des Eisenhydroxyds gefunden haben. Bemerkenswert ist aber, daß bei kurzer Peptisationszeit, d. h. während der ganzen Induktionsperiode, trübe, bei langer klare Lösungen entstehen. Kurz nach der Induktionszeit hergestellte Lösungen sind noch trüb, werden aber nachträglich klar.

Die Zeit, nach der klare Lösungen entstehen, hängt noch von äußeren Faktoren ab, wie der Temperatur und der Rührgeschwindigkeit beim Fällen des Nickelhydroxyds. Bei raschem Rühren entstehen Niederschläge, die schneller klar in Lösung gehen.

Um weiteren Einblick in den Vorgang der Peptisation zu gewinnen, wurde die zeitliche Änderung der Viskosität der Suspension des ausgewaschenen Hydroxyds verfolgt. Vom Niederschlag, der in einer Vorratsflasche unter Wasser aufbewahrt wurde, wurden nach vorherigem Aufschütteln Proben entnommen und in einem Ostwald'schen Viskosimeter die Durchflußgeschwindigkeit bestimmt. Die bei einem unter langsamem Rühren gefällten Hydroxyd erhaltenen Ergebnisse sind in der Fig. 3 wiedergegeben. Wie man sieht, sinkt die Viskosität zuerst etwas, steigt dann wieder schwach an, fällt nachher rasch und ziemlich stark ab und nähert sich schließlich einem Endwert, der wenig größer ist als bei reinem Was-

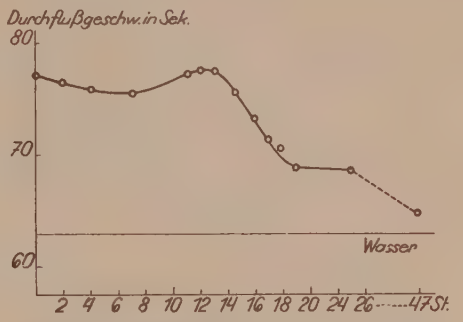


Fig. 3. Zeitliche Änderung der Viskosität.

ser. Der erste schwache Abfall und Wiederanstieg der Viskosität fallen in die Zeit der Induktionsperiode, der rasche Abfall in die Zeit der beschleunigten Peptisation und der letzte langsame Abfall in die Periode langsamer Klärung der kolloiden Lösung. (Zeitlich fallen die einzelnen Phasen auf Fig. 2 und 3 nicht ganz zusammen, da die beiden Kurven an verschiedenen Präparaten aufgenommen wurden, und die peptisierte Menge bei ungefähr 15°, die Viskositätsänderung bei 20° bestimmt wurde.) Das viskosimetrische Verhalten des Nickelhydroxyds während seiner Peptisation zeigt eine gewisse Analogie zu demjenigen des Eisenhydroxyds[7]), mit dem Unterschied, daß beim letzteren der erste Abfall nicht aufzutreten scheint.

Schließlich haben wir die zeitliche Änderung der Größe und Form der Primärteilchen des Nickelhydroxyds röntgenographisch verfolgt. Zu diesem Zwecke wurde das Hydroxyd isoliert, bei kolloid gelöstem durch Koagulation mit Natronlauge, getrocknet und Debye-Scherrer-Aufnahmen hergestellt. Diese wurden photometriert und aus den Halbwertsbreiten die Teilchendimensionen einerseits nach der Formel von v. Laue[8]) bzw.

[5]) Wo. Ostwald und H. Schmid; Kolloid-Z. **43**, 227 (1927).
[6]) A. von Buzágh, Kolloid-Z. **44**, 156 (1928).
[7]) A. von Buzágh, Kolloid-Z. **44**, 156 (1928).
[8]) v. Laue, Z. Kristallogr. **64**, 115 (1926).

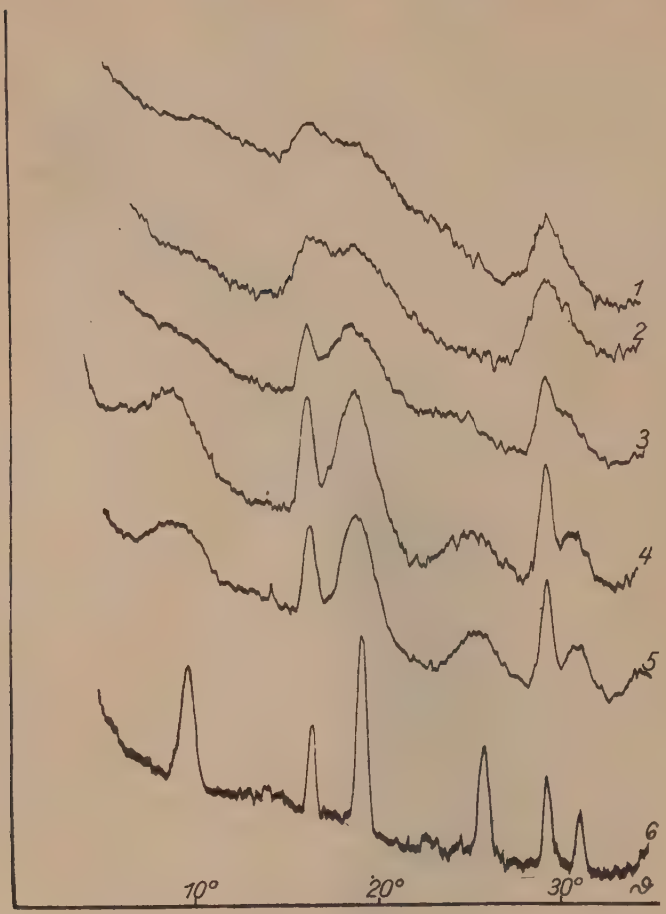


Fig. 4. Röntgenaufnahmen von Nickelhydroxyd verschiedenen Alters.

1: Sofort nach der Fällung, 4: nach 37 Stunden,
2: nach 5 Stunden, 5: nach 47 Stunden,
3: nach 23 Stunden, 6: lange gealtert.

Brill[9]), andererseits nach einer Methode von Jones[10]) ermittelt[11]). Beide Berechnungsarten ergaben Werte, die befriedigend miteinander übereinstimmen. Immerhin liefert diejenige von Jones durchschnittlich etwas höhere Werte, läßt sich aber bis zu etwas größeren Teilchendimensionen anwenden.

In der Fig. 4 sind Photometerkurven für 5 verschiedene Peptisationsstadien sowie von einem Präparat von sehr lange bei höherer Temperatur gealtertem Hydroxyd wiedergegeben. Bei den beiden ersten Präparaten ist die Verbreiterung der Reflexe von 001 und 101 so groß, daß eine Berechnung der Blättchendicke kaum in Frage kommt. Die für die Berechnung der Teilchendimensionen benutzten Reflexe, die Halbwertsbreiten und die daraus gewonnenen Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengestellt.

Auf Grund dieser Tatsachen ergibt sich das folgende Bild über den Vorgang der Peptisation von gefälltem Nickelhydroxyd. In einem ersten Stadium, gekennzeichnet durch einen geringen Abfall der Viskosität, der Suspension und ein geringes Teilchenwachstum, findet wohl hauptsächlich eine vollständige Umsetzung des bei der Fällung primär gebildeten basischen Salzes[5]) in Hydroxyd, sowie eine Ordnung von amorphem Material statt. In einem zweiten Stadium erfolgt ein beschleunigtes Wachstum der Primärteilchen besonders in der Richtung der Blättchenebene. Dies bedingt, gemeinsam mit der Aufladung der Teilchen, eine Auflockerung des Zusammenhalts und damit die viskosimetrisch festgestellte Quellung. Im dritten Stadium geht das Teilchenwachstum weiter; dadurch werden Kittstellen zwischen den Teilchen ganz unterbrochen, und es findet ein Zerfall der Flokken in Sekundärteilchen von kolloiden Dimensionen statt, was eine starke Abnahme der Viskosität bedingt. Im letzten Stadium geht das Wachstum der Primärteilchen langsam weiter, begleitet von einem Zerfall der Sekundärteilchen, was sich in einer Abnahme der Trübung und einer geringen weiteren Abnahme der Viskosität äußert.

3. Eigenschaften klarer Sole von Nickelhydroxyd.

Unsere weiteren Untersuchungen bezogen sich ausschließlich auf die klaren Nickelhydroxydsole. Es wurde die Viskosität, die Trübung und

[9]) Brill, Z. Kristallogr. **95**, 455 (1936).
[10]) Jones, Proc. Roy. Soc. A **166**, 16 (1938).
[11]) Nähere Einzelheiten über die Bestimmung der Kristallgröße vgl. Dissertation von A. Berger.

[12]) Vgl. W. Feitknecht und Collet, Helv. chim. Acta **22**, 1428 (1939).

Tabelle I. Änderung der Viskosität der Suspension und der Kristallgröße während der Peptisation.

Alter in Stdn.	Durchflußgeschw.	Index	Halbwertsbreite in mm	Dimensionen in Å → a	→ c	
0	76,3	110	2,07	15		
5,0	75,2	110	2,07	15		
23	76,6	101	3,00		8	
		100	0,85	250*		
37	68,2	001	3,57		9	
		101	2,63		9	10
		102	3,60		11	
		110	0,75	400*		
47	65,0	001	2,70		15	
		101	1,95		13	14
		102	2,60		14	
		110	0,75	400*		

Die Peptisation erfolgte bei ca. 10°. Deshalb deckt sich der zeitliche Verlauf nicht mit dem in Fig. 3 dargestellten. — Die mit * bezeichneten Werte wurden nach Jones bestimmt.

das strömungsoptische Verhalten der Lösungen und ihre zeitlichen Veränderungen gemessen und die Teilchengröße der zu bestimmten Zeiten ausgeflockten Sole röntgenographisch bestimmt.

Die Trübungsmessungen wurden in einem Zeiss schen Nephelometer ausgeführt. Die Strömungsdoppelbrechung wurde in einer bereits beschriebenen Apparatur mit einem Zylindersystem aus Edelmetall ermittelt[13]).

In einer ersten Versuchsreihe wurde ein Sol verwendet, das 4,93 g Nickelhydroxyd im Liter enthielt. Um auch die letzten Stadien der Peptisation noch zu erfassen, wurde ein bei langsamer Rührung gefälltes Hydroxyd, nachdem es 40 Stunden unter dem Waschwasser gelagert hatte, aufgeschüttelt und von geringen Mengen nicht peptisierten Materials abzentrifugiert. Diese Lösung war noch nicht vollkommen klar. Sie wurde in einer Standflasche aufbewahrt und daraus zu den obenerwähnten Messungen Proben entnommen.

In Fig. 5 ist durch Kurve 1 die zeitliche Veränderung der Trübung und durch Kurve 2 die Änderung der relativen Viskosität wiedergegeben. Wie man sieht, nehmen Trübung und Viskosität während der ersten 3 Tage in gleicher Weise ab. Es entspricht dem letzten Stadium der Peptisation, in dem die Sekundärteilchen weiter zerfallen.

[13]) Dissertation A. Wissler (Bern 1940), 40.

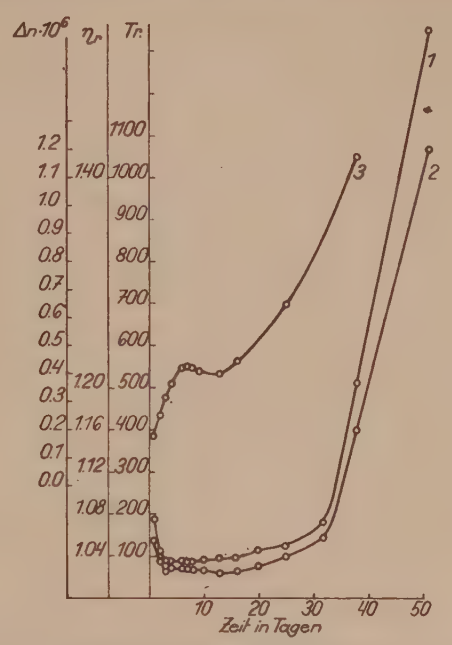


Fig. 5. Zeitliche Änderung von Trübung (1), Viskosität (2) und Doppelbrechung bei $G = 600$ (3).

In einer zweiten Periode bleiben Trübung und Viskosität praktisch konstant. Nach einiger Zeit nehmen beide ziemlich rasch wieder zu.

Es zeigte sich später, daß diese Zunahme von Trübung und Viskosität auf den Einfluß der Kohlensäure zurückzuführen ist. Unter vollständigem Ausschluß der Kohlensäure aufbewahrt, bleiben die Lösungen fast unbegrenzt lange unverändert. Wird die Kohlensäure in trüb gewordenen Lösungen durch Kochen ausgetrieben, so werden diese wieder klarer.

Die Ergebnisse der Messungen der Strömungsdoppelbrechung lassen sich kurz folgendermaßen zusammenfassen. Der Orientierungswinkel ist zunächst verhältnismäßig groß, sinkt dann und bleibt während ungefähr 14 Tagen fast konstant,

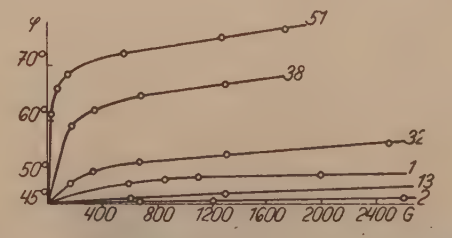


Fig. 6. Zeitliche Veränderung des Orientierungswinkels. (Die Zahlen hinter den Kurven bedeuten Alter der Lösung in Tagen.)

um nachher langsam, aber stark anzusteigen (vgl. Fig. 6). Die Doppelbrechung steigt in den ersten Tagen ziemlich stark an, bleibt dann während ungefähr der gleichen Periode wie die andern Größen annähernd unverändert und nimmt nachher wieder stark zu (Fig. 5, Kurve 3). Bei allen Messungen lassen sich also deutlich drei Perioden unterscheiden.

Die vier verschiedenen Meßgrößen ergeben ein recht genaues Bild über den Teilchenbestand in Lösung und seine zeitliche Veränderung. Zu Beginn liegen größere, locker aggregierte Sekundärteilchen vor mit geringer Anisotropie (Trübung, hohe Viskosität, großer Auslöschwinkel, geringe Doppelbrechung). In der ersten Periode zerfallen die Sekundärteilchen in kleinere, stärker anisotrope Partikeln und in der nächsten Periode der klaren Lösungen bleibt der Teilchenbestand unverändert. Es ist naheliegend anzunehmen, daß der Zerfall bis zu den Primärteilchen, also den Kriställchen von Nickelhydroxyd, geht.

In der dritten Periode findet unter dem Einfluß der Kohlensäure wiederum eine langsame Aggregierung der Teilchen statt. Dabei erfolgt die Zusammenlagerung orientiert, die entstehenden Sekundärteilchen sind stark anisotrop. Ähnliches wird beobachtet bei Zusatz geringer Mengen von Elektrolyt.

Während der ganzen Versuchsdauer sind die Lösungen annähernd monodispers, d. h. die Teilchengröße schwankt relativ wenig um einen häufigsten Wert. Sowohl beim Zerfall wie bei der Aggregation ändert sich die Teilchengröße ziemlich stetig. Gelegentlich wurden bei der Messung der Strömungsdoppelbrechung klarer Lösungen Kurven des Auslöschwinkels erhalten, welche Polydispersität im Sinn des Vorliegens von großen neben sehr kleinen Teilchen anzeigten (vgl. Fig. 8). Wir führen dies auf äußere Einflüsse, kleine Verunreinigungen beim Einfüllen in die Apparatur zurück. Die Kurven für die Abhängigkeit des Orientierungswinkels vom Strömungsgradienten für Sole im dritten Stadium, also bei fortschreitender Aggregierung, lassen erkennen, daß die Teilchengröße stark um einen Mittelwert schwankt, die Verteilungsfunktion eine verhältnismäßig große Breite hat.

Die Frage, ob bei den klaren Lösungen die Aufteilung bis zu den Einzelkriställchen geht, läßt sich prüfen, da, wie in der Einleitung erwähnt, kürzlich Peterlin und Stuart Formeln abgeleitet haben, die bei kolloiden Lösungen mit blättchenförmigen Teilchen aus der Viskosität und der Strömungsdoppelbrechung Teilchengröße und -form zu berechnen gestatten und andererseits die Größe der Kriställchen röntgenographisch ermittelt werden kann.

Peterlin und Stuart geben die folgenden Formeln.

$$\frac{\eta_s \cdot \varrho_s}{C_g} = \nu \approx \frac{4}{g} + \frac{4}{3\pi p}, \qquad (1)$$

dabei bedeuten $p = \frac{a_1}{a_2}$ = Achsenverhältnis der scheibchenförmigen Rotationsellipsoide; η_s = spezifische Viskosität $\left(\frac{\eta}{\eta_L} - 1\right)$; ϱ_s = Dichte der Teilchen; C_g = Gewichtskonzentration; η_L = Viskosität des Lösungsmittels.

Die Beziehung gilt für $1/p = p^1 \gg 1$ und gestattet in diesem Falle das Achsenverhältnis der Scheibchen zu berechnen.

Die für die Abhängigkeit des Orientierungswinkels ψ vom Strömungsgefälle q angegebene Formel schreiben wir

$$\psi = \frac{q}{12 D} + \frac{\pi}{4}, \qquad (2)$$

dabei bedeutet D die Rotationsdiffusionskonstante, die mit dem Volumen V und dem Achsenverhältnis der Teilchen durch folgende Beziehung verknüpft ist:

$$D = \frac{k \cdot T}{\eta_L \cdot V} f(p). \qquad (3)$$

Es bedeuten k = Boltzmann'sche Konstante und $f(p)$ ist eine Funktion von p, nämlich:

$$f(p) = \frac{p'^2}{4(p'^4 - 1)} \left[1 + \frac{p'^2 - 2}{\sqrt{p'^2 - 1}} \operatorname{arctg} \sqrt{p'^2 - 1}\right]. \qquad (4)$$

Aus der Viskosität läßt sich also das Achsenverhältnis, aus dem Orientierungswinkel die Diffusionskonstante und aus beiden nach Gleichung (4) das Volumen, also die Größe der Teilchen, ermitteln. Voraussetzung für die Anwendung der Gleichungen ist, daß das System monodispers ist, eine Voraussetzung, die bei den klaren Lösungen mit genügender Annäherung erfüllt sein dürfte.

Aus dem Achsenverhältnis und dem Volumen lassen sich Dicke ($2a_1$) und Breite ($2a_2$) der Teilchen berechnen. In der Tabelle II sind einige in dieser Weise berechnete Werte für verschiedene klare Lösungen angegeben, zusammen mit den entsprechenden röntgenographisch ermittelten Größen $\overrightarrow{a}$ und $\overrightarrow{c}$

Tabelle II. Teilchengröße in klaren Lösungen.

Lösung	Dimensionen in Å: aus Viskosität u. Strömungsdoppelbrechg. $2a_1$	$2a_2$	röntgenographisch $\overrightarrow{c}$	$\overrightarrow{a}$
1 Versuchsreihe 13. Tag	16,5	725	16; 22*	500*
2. Versuchsreihe 2. Tag	12	470	16; 21*	400*
6. Tag	16	685	17; 23*	400*
3. Versuchsreihe Rasche Rührg. 2. Tag	8	413	11	500*

Die mit * bezeichneten Werte wurden nach Jones bestimmt.

Berücksichtigt man die vielen Annäherungen, die bei den Berechnungen gemacht werden müssen, so darf die Übereinstimmung zwischen $2a_1$ und $\overrightarrow{c}$ und $2a_2$ mit $\overrightarrow{a}$ als gut bezeichnet werden. Beide Methoden ergeben eine kleinere Teilchengröße bei Nickelhydroxyd, das bei hoher Rührgeschwindigkeit gefällt wurde.

Diese Übereinstimmung der nach den zwei ganz verschiedenen Methoden ermittelten Teilchengröße und -form führt zu folgenden Schlüssen:

1. Die Formeln von Peterlin und Stuart lassen sich auf Systeme der vorliegenden Art anwenden.

2. In den klaren Nickelhydroxydsolen hat eine Aufteilung bis zu Primärteilchen, d. h. bis zu Einzelkriställchen, stattgefunden.

Nickelhydroxydsole lassen sich längere Zeit auf Siedetemperatur erhitzen, ohne auszuflocken. Wir haben die dabei eintretenden Eigenschaftsänderungen zeitlich verfolgt. In der Fig. 7 sind die Veränderungen von Trübung

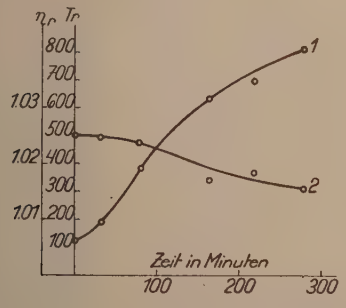


Fig. 7. Veränderung von Trübung (1) und (2) beim Erhitzen.

(Kurve 1) und Viskosität (Kurve 2) wiedergegeben. Wie man sieht, nimmt die Trübung ziemlich stark zu, die Viskosität ab. Wir schließen daraus, daß eine Teilchenvergröberung stattfindet und sich zugleich das Achsenverhältnis verkleinert, die Dicke der Teilchen also stärker zunimmt als die Breitenausdehnung.

Die Messung der Strömungsdoppelbrechung ergab für die Abhängigkeit des Orientierungswinkels vom Strömungsgradienten Kurven, wie sie in Fig. 8 wiedergegeben sind, d. h. bei kleinem

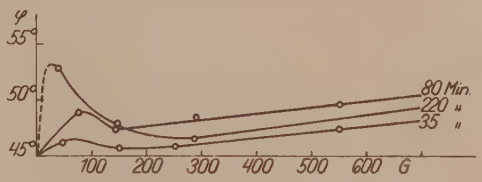


Fig. 8. Orientierungswinkel bei erhitzten Solen.

Gradienten geht der Orientierungswinkel durch ein Maximum. Es ist dies ein Kurvenverlauf, wie er für polydisperse Lösungen, also Lösungen mit zwei Sorten von Teilchen verschiedener Größenordnung, charakteristisch ist[14]). Wir schließen daraus, daß beim Erhitzen neben kleineren Teilchen größere entstehen, die verhältnismäßig dick sind und eine große Dichte haben. Ob es sich dabei um Einzelkriställchen oder dichte Aggregationen handelt, bleibt offen.

Tabelle III. Änderung der Kristallgröße beim Erhitzen.

Zeit in Stunden	Index	Dimensionen in Å nach Jones $\overrightarrow{c}$		$\overrightarrow{a}$
3,7	001	43		
	101	55	57	
	102	74		
	110			600
6	001	64		
	101	83	72	
	102	69		
	110			~1000
12	001	104		
	101	92	94	
	102	87		
	110			≧1000

Die röntgenographische Bestimmung der Kristallgröße ergab die in der Tabelle III zusam-

[14]) Sadron, J. Physique 9, 381 (1938); Sadron und Mosimann, J. Physique 9, 384 (1938).

mengestellten Werte. Wie man sieht, läßt sich eine mit der Erhitzungsdauer fortschreitende Vergrößerung der Teilchen feststellen, wobei die Zunahme der Dicke ($\vec{c}$) der Teilchen prozentual viel größer ist als die der Breite ($\vec{a}$); dies gilt unbeschadet der Tatsache, daß infolge der sehr geringen Verbreiterung der entsprechenden Reflexe $\vec{a}$ nur sehr ungenau zu ermitteln ist.

Infolge der Polydispersität der Lösung läßt sich die Teilchengröße aus der Viskosität und Strömungsdoppelbrechung nicht berechnen. Es kann deshalb nicht festgestellt werden, ob es sich bei den größeren Teilchen um Einzelkriställchen oder um dichte Aggregate handelt.

Zusammenfassend läßt sich aus den angegebenen Messungen über eine, z. B. während 6 Stunden erhitzte Lösung sagen, daß sie aus zwei Teilchensorten besteht, erstens kleineren Teilchen, bestehend aus einzelnen Kristallblättchen, zweitens größeren, relativ dicken Blättchen, und zwar entweder Einzelkriställchen oder dichten, durch orientierte Verwachsung entstandenen Aggregaten.

4. Übermikroskopische Untersuchung der Nickelhydroxydsole.
Ausgeführt im Laboratorium für Elektronenoptik der Siemens & Halske A-G, Berlin, von Frau M. Gethman.

Wir übermittelten Herrn Dr. E. Ruska, der sich in freundlicher Weise anerboten hatte, übermikroskopische Aufnahmen für uns herstellen zu lassen, Proben von unseren Nickelhydroxydsolen. Bei den bei Zimmertemperatur hergestellten Lösungen zeigte sich, wie zu vermuten war, daß die Aufnahmen wegen des geringen Kontrastes, den die außerordentlich dünnen Nickelhydroxydscheibchen ergeben, sehr schwierig zu gewinnen sind. Dagegen wurden von einem Sol, das während 6 Stunden am Rückflußkühler erhitzt worden war, sehr schöne Aufnahmen erhalten (vgl. Fig. 9—11). Wir entnehmen dem Bericht von Frau M. Gethmann zu diesen Aufnahmen das folgende.

„Das Sol, das 5,1 g Nickelhydroxyd im Liter enthielt, wurde mit frisch abgekochtem Wasser verdünnt. Eine Verdünnung von 1:1000 zeigte nur noch sehr wenig Nickelhydroxydteilchen, wogegen eine Verdünnung von 1:100 geeignet für übermikroskopische Untersuchungen erschien. Bei den ersten Orientierungsbetrachtungen fand man kleine sechseckige Scheibchen, deren Größe untereinander ziemlich gleichmäßig erschien. Als aber die ersten Aufnahmen gemacht werden konnten, wurde festgestellt, daß nicht nur die Teilchen kleiner, sondern auch ungleichmäßiger in der Größenverteilung erschienen. Die beiliegenden Aufnahmen zeigen Nickelhydroxydteilchen aus einer Verdünnung 1:100 mit abgekochtem Aqua dest. Die elektronenoptische Vergrößerung der Aufnahmen beträgt 14000:1. Eine lichtoptische Nachvergrößerung auf 36000:1 des einen Bildes zeigt deutlich, daß sechsseitige Teilchen in verschiedensten Größen vorhanden sind. Die größten der abgebildeten Sechsecke weisen einen Seitenabstand von etwa 850 Å auf. Dieses Maß entspricht annähernd dem röntgenographisch gemessenen Wert von etwa 1000 Å für die Teilchenbreite. Die kleinsten Teilchen sind selbst bei dieser Vergrößerung von 36000:1 nicht mehr meßbar, haben aber alle, wie die kleineren Übergangsformen zeigen, eine gleichmäßig sechseckige Form. Mit der Größenabnahme der Breite scheint die Dicke der Plättchen geringer zu werden, da der Kontrast etwa im gleichen Verhältnis zur Breite abnimmt. Es scheint, als wenn zwei verschiedene Klassen von Teilchen vorhanden sind; die einen kontrastreicher und deutlich begrenzt, während die anderen für die entsprechende Größe kontrastärmer sind."

Dadurch erfahren unsere aus den röntgenographischen, strömungsoptischen und viskosimetrischen Messungen gezogenen Schlüsse über Größe und Form der Teilchen in klaren Nickelhydroxydsolen eine volle Bestätigung und Ergänzung.

So erweist sich die Schlußfolgerung als richtig, daß in diesen Lösungen dünne, blättchenförmige Einzelkriställchen von Nickelhydroxyd vorliegen. Damit ist aber auch die Anwendbarkeit der Formeln von Peterlin und Stuart zur Berechnung von Teilchenform und -größe in derartigen Lösungen unter Beweis gestellt. Vergleichende röntgenographische und übermikroskopische Teilchengrößenbestimmungen sind bis dahin auch nur in beschränkter Zahl durchgeführt worden[15]).

Im weiteren wird bestätigt, daß die erhitzten Sole polydispers sind, d. h. zwei Sorten von Teilchen enthalten, wobei es sich herausstellt, daß die größeren und dickeren Teilchen ebenfalls Einzelkriställchen sind.

[15]) D. Beischer, Z. Elektrochem. **44**, 375 (1938); M. v. Ardenne und D. Beischer, Z. Elektrochem. **46**, 270 (1940); M. v. Ardenne und U. Hofmann, Z. physik. Chem., Abt. B **50**, 1 (1941); R. Fricke, Th. Schoon und W. Schröder, Z. physik. Chem., Abt. B **50**, 13 (1941).

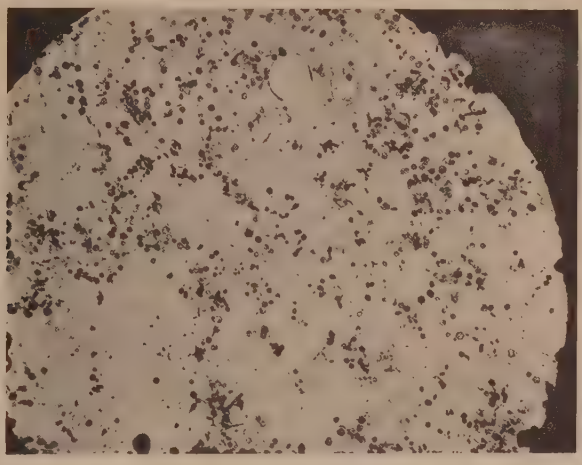


Fig. 9

Übermikroskopische Aufnahme von erhitztem Nickelhydroxyd. Vergr. 14000 : 1.

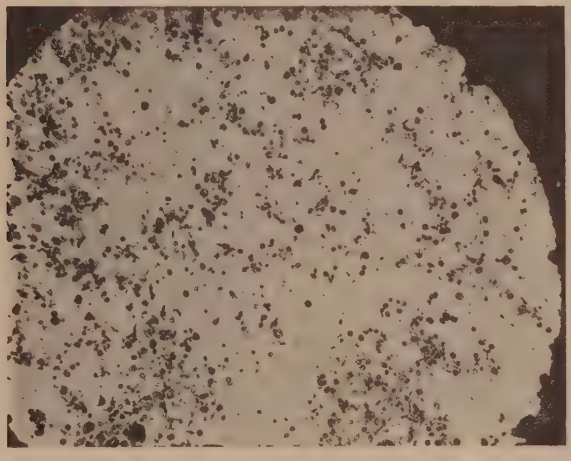


Fig. 10

Übermikroskopische Aufnahme von erhitztem Nickelhydroxyd. Vergr. 14000 : 1.

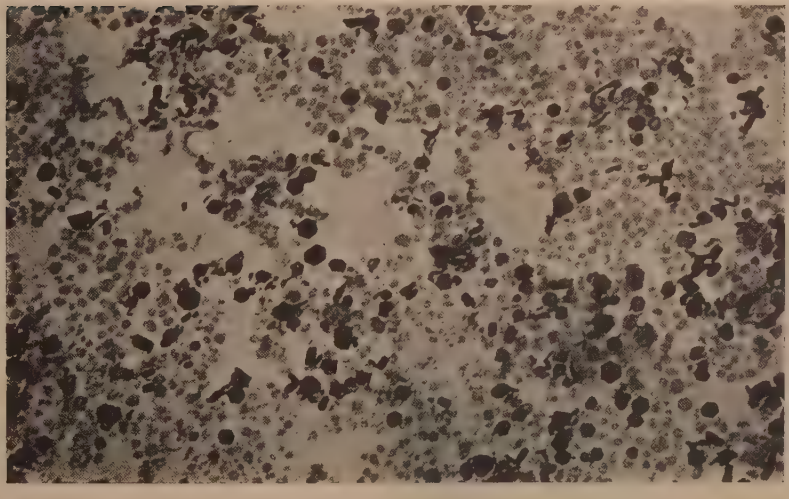


Fig. 11

Ausschnitt von Fig. 9, lichtoptisch auf 36000 : 1 vergrößert.

Kolloidchemisch erscheinen diese Ergebnisse von besonderem Interesse, weil kolloides Nickelhydroxyd weitgehend hydrophile Eigenschaften besitzt, bei höherer Konzentration Thixotropie zeigen kann und ausgeflockt eine sehr voluminöse gelartige Fällung gibt. Unsere Untersuchungen zeigen, daß diese Eigenschaften auch bei einfachen kristallisierten Verbindungen auftreten können, sofern die Teilchen stark anisotrop sind.

Vom gleichen Präparat, von dem die übermikroskopischen Bilder stammen, wurde mit dem Elektronenübermikroskop auch eine Elektronenbeugungsaufnahme hergestellt, die wir in Fig. 12 wiedergeben. Die Aufnahme erfolgte bei 66 kV und einem Abstand von 577,6 ± 0,3 mm vom Objekt bis zur photographischen Platte. Mit Hilfe der zur Auswertung hergestellten Eichaufnahme von Aluminium haben wir das Diagramm indiziert und festgestellt, daß es tatsächlich dem Nickelhydroxyd zukommt. Allerdings ist der innerste Reflex 001 nicht mehr erkenntlich, da er offenbar von der allgemeinen Schwärzung in der Nähe des Durchstichpunktes überdeckt wird. Die Ringe des Diagramms sind von innen nach außen wie folgt zu indizieren: 100, 101, 102, 110, 111, 200, 201, 202 usw.

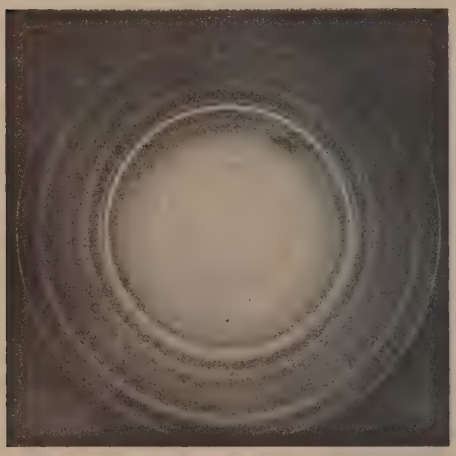


Fig. 12. Elektronenbeugungsaufnahme der Präparate von Fig. 9—11.

Wie man sieht, zeigen die Pyramidenreflexe eine schwache, aber deutlich erkennbare Verbreiterung.

5. Zusammenfassung.

1. Die Peptisation von frischgefälltem Nickelhydroxyd wird analytisch, viskosimetrisch und röntgenographisch verfolgt und auf Grund der Ergebnisse der Verlauf der Peptisation gedeutet.

2. Das Verhalten und die Veränderungen von Nickelhydroxydsolen werden durch Trübungsmessungen, viskosimetrisch und strömungsoptisch untersucht und die Teilchengröße nach Ausflocken der Sole röntgenographisch bestimmt. Ein Vergleich der viskosimetrisch und aus der Strömungsdoppelbrechung nach Formeln von Peterlin und Stuart berechneten Teilchengröße mit der röntgenographisch ermittelten, ergibt für klare Lösungen gute Übereinstimmung.

3. Durch eine übermikroskopische Aufnahme werden die mit Hilfe der übrigen Methoden gezogenen Schlüsse bestätigt und ergänzt.

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Halle-Wittenberg.

Über Gleitreibung und Grenzflächenspannung.

Von H. Dunken, I. Fredenhagen und K. L. Wolf.

(Eingegangen am 4. Juli 1942)

I.

Werden zwei feste Körper aufeinander bewegt, so wird ein Widerstand gegen die Bewegung wirksam, der als Reibung bezeichnet wird. Gemessen wird dieser Widerstand durch den als Reibungszahl μ[1]) bezeichneten Quotienten von Reibungskraft und andrückender Kraft. Wenn sich eine Flüssigkeit zwischen den Körpern befindet und der Reibungsvorgang in einer so dünnen Schicht abläuft, daß kein unmittelbarer Zusammenhang mit der bei größeren Schichtdicken allein wirkenden inneren Reibung mehr vorhanden ist und der Reibungswiderstand maßgebend durch den Ordnungszustand der Moleküle an den Grenzflächen bestimmt wird, so sprechen wir von

[1]) Diese Reibung bezeichnet man zum Unterschied von der sogenannten Haftreibung auch als Gleitreibung.

Grenzreibung[2]). Bei der großen praktischen Bedeutung der Reibung und deren Verminderung, der Schmierung, fehlt es nicht an Untersuchungen über die Erscheinung der Grenzreibung, die u. a. auch im Hinblick auf den Zusammenhang zwischen Molekülbau und Verminderung der Grenzreibung ausgeführt wurden[3]). Nach dem Wesen des die Grenzreibung bestimmenden molekularen Vorganges fragten vor allem Jacobs, Holm und Heidebroek[4]), indes können Erkenntnisse über die molekularen Grundlagen des Reibungsvorganges aus Beobachtungen der Reibung allein nicht gewonnen werden, es sei denn, man mache eine Reihe zunächst unbewiesener Annahmen über den Ordnungszustand der Moleküle an den Grenzflächen — besonders den in diesem Zusammenhang interessierenden metallischen Grenzflächen. Auch ist mit der Übertragung der Kenntnisse, die man Untersuchungen von Pockels, Rayleigh, Deveaux, Langmuir u. a. über den Ordnungszustand der Moleküle in Grenzflächen mit Wasser verdankt, auf metallische Grenzflächen nichts gewonnen. Man erkennt das sowohl an den in Tabelle I zusammengestellten Angaben, als auch an der Tatsache, daß Kohlenwasserstoffe aus ihren Lösungen in polaren Lösungsmitteln sehr wohl an metallischen Grenzflächen[5]), nicht aber an Wasseroberflächen adsorbiert werden[6]).

Tabelle I.

Stoff	Grenzflächenspannung (dyn/cm) gegen		Haftarbeit (erg/cm²) gegen	
	Wasser	Quecksilber	Wasser	Quecksilber
Hexan	51,25	380	40,0	120
Benzol	35,03	366	66,6	143
CCl_4	43,26	358	56,1	149
C_6H_5Cl	37,41	350	68,5	163
CS_2	48,36	341	55,8	170
Azeton	—	369	—	134
Merkaptan	26,12	340	68,5	160
Oktanol	8,52	367	90,8	140
Heptyls.	6,56	335	94,6	173
Ester	ca. 25	ca. 350	ca. 75	ca. 150

Wir haben uns die Aufgabe gestellt, den Zusammenhang zwischen dem Ordnungszustand der Moleküle an metallischen Grenzflächen und der metallischen Grenzreibung zu erforschen. Dieser Ordnungszustand wird charakterisiert durch Natur und Stärke der Haftkräfte (des Adsorptionspotentials) als den Kräften, welche normal zur Grenzfläche wirken und durch die Kräfte, welche seitlich zwischen den Grenzflächenmolekülen bzw. -atomen, also tangential zur Grenzfläche wirken und schließlich durch Art und Ausmaß der durch diese Kräfte und die Gestalt der beteiligten Moleküle bedingten Orientierung der Moleküle an der Grenzfläche. Zur Bestimmung dieses Ordnungszustandes werden in der folgenden ersten Untersuchung dieser Art — die Messungen der Gleitreibung ergänzend — Messungen der Grenzflächenspannung als der ihn am unmittelbarsten widerspiegelnden Erscheinung mit herangezogen. Über weitere Messungen und sie ergänzende theoretische Überlegungen soll später ausführlich[7]) berichtet werden.

Die Messung der Grenzflächenspannung hat sich schon früher als ein Mittel erwiesen, die Wechselwirkung eines Metalls mit benachbarten Molekülen zu untersuchen[8]). Hier soll, nachdem mit ihrer Hilfe noch einmal — mit anderen Mitteln als es bisher geschah — gezeigt wurde, wieweit die Grenzreibung tatsächlich ein von den Grenzflächen her bestimmter Vorgang ist, vor

[2]) Über eine von einem Arbeitsausschuß der DVL. gegebene Abgrenzung der verschiedenen Reibungsarten (Trocken-, Grenz-, Misch- und Flüssigkeitsreibung) wird demnächst in der Zeitschrift des VDI. berichtet werden. Wie weit die Grenzreibung noch in Epilamen- und Grenzreibung im weiteren Sinn unterteilt werden kann, soll zunächst offen bleiben.

[3]) Wir verweisen auf die Untersuchungen von W. B. Hardy [siehe N. K. Adam, Physics and Chemistry of Surface (Oxford 1938)], J. Sameshima und Mitarbeiter, Bull. chem. Soc. Japan **12**, 96 (1937); **11**, 659 (1936); A. Fogg, Proc. Phys. Soc. **52**, 239 (1940) u. a.

[4]) Ch. Jacobs, Ann. d. Physik **38**, 126 (1912); R. Holm, Die technische Physik der elektrischen Kontakte (Berlin 1941); E. Heidebroek u. a., Angew. Chem. **54**, 85 (1941); Forschg-Ing. Wiss. **12**, 74 (1941).

[5]) H. Dunken, Z. physik. Chem., Abt. B **47**, 195 (1940).

[6]) Während die molekulare Wechselwirkung zwischen einem polaren Molekül und der Wasseroberfläche in der gleichen Hydratation bzw. Solvatation besteht, die auch bei vollkommener, nicht nur oberflächlicher Lösung in Wasser oder anderen polaren Lösungsmitteln erfolgt, dürfte die Adsorption zwischen einem Dipolmolekül und einem Metall nach der elektrostatischen Theorie der Adsorption [E. Jaquet, Theorie der Adsorption von Gasen (Berlin 1925)] der Bildung von Übermolekülen in unpolaren Lösungsmitteln analog sein.

[7]) In Kürze sind einige dieser weiteren Fragen in einer zusammenfassenden Mitteilung [K. L. Wolf, Die Chemie (1942), im Erscheinen] gestreift.

[8]) W. D. Harkins und W. W. Ewing, J. Amer. chem. Soc. **42**, 2535 (1920); W. D. Harkins und D. H. Grafton, J. Amer. chem. Soc. **42**, 2534 (1920); J. L. Culbertson und F. A. Hedmann, J. physic. Chem. **41**, 458 (1937); H. Cassel und F. Salditt, Z. physik. Chem., Abt. B **47**, 155 (1940); H. Dunken, I. Fredenhagen und K. L. Wolf, Kolloid-Z. **95**, 186 (1941).

allem durch Messung ihrer Konzentrationsabhängigkeit Aufklärung über den Einfluß des Ordnungszustandes der Moleküle in Grenzflächen auf die Grenzreibung gewonnen werden. Daß es einen Reibungsvorgang gibt, der von der inneren Reibung der Flüssigkeiten unabhängig ist und der sich nur in einer oder nur sehr wenigen Molekülschichten abspielt, wird zwar oft als selbstverständlich angenommen, bedarf aber der Beweise, da es nicht an Ansichten fehlt, welche auch noch zur Behandlung des hier als Grenzreibung bezeichneten Gebietes die Gesetze der makroskopischen Kontiniumshydrodynamik als ausreichende Grundlage ansehen zu sollen glauben. Im Falle der Haftreibung reichen nach Deveaux[9]) schon vereinzelte, die Grenzflächen noch nicht einmal in einer zusammenhängenden monomolekularen Schicht bedeckende Moleküle aus, die Reibung von Glas auf Glas herabzusetzen; eine auf Wasser erzeugte und auf Glas gebrachte monomolekulare Schicht (z. B. von Stearinsäure) setzt die Reibung von Glas auf Glas bereits auf $^1/_{10}$ des an sauberem Glas gemessenen Wertes herab[9],[10],[11]). Weitere zwischen die Grenzflächen gebrachte Molekülschichten erniedrigen die Reibung dann nicht mehr weiter. Holm[12]) berechnet aus dem Kontaktwiderstand an Metallflächen, zwischen denen die Reibung durch Spuren von Fettsäuren erniedrigt war, eine Dicke von 20 Å für die Fremdstoffschicht zwischen den Metallen, die sich demnach ebenfalls nur über ein bis zwei Moleküllagen erstreckt. Eigene Beobachtungen lehren, daß auch der Vorgang der gleitenden Grenzreibung auf diejenige Schicht beschränkt ist, die auch der Träger anderer Grenzflächenphänomene, wie etwa der Oberflächen- und Grenzflächenspannung ist. So zeigt sich z. B. (siehe Tabelle XVI) kein Zusammenhang zwischen Gleitreibungszahl und makroskopisch gemessenem Viskositätskoeffizienten η, während die — bei der Reibung von Messing auf Messing gefundene — Gleitreibungszahl von Flüssigkeitsgemischen deutliche Entsprechungen zu der Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung der gleichen Gemische gegen Quecksilber erkennen läßt.

II.

Die Gleitreibung wurde mit einer Reibungswaage gemessen, die auf der gleichen Grundlage wie eine von Sameshima und Miyake[13]) angegebene Apparatur entwickelt worden war. Fig. 1 zeigt das Schema des Aufbaues: Zwei gleiche und in derselben Höhe horizontal justierte Walzen W aus Messing (Durchmesser 4,4 cm, Breite 2,8 cm) mit fein geschliffener, aber nicht polierter Oberfläche werden von einem Synchronmotor durch Kettenübertragung in gleichsinnige Rotation von 74 Umdrehungen in der Minute versetzt. Die beiden Walzen tauchen in je eine Glasküvette G, in welcher sich die auf ihre reibungsvermindernde Wirkung zu untersuchende Flüssigkeit befindet, und werden hier beim Rotieren fortlaufend neu benetzt. Auf den Walzen liegt eine ebene Messingplatte M von 13,0×2,8×0,4 cm, an deren Schmalseiten je ein Faden befestigt ist, der über eine leicht bewegliche Rolle nach unten läuft und an seinem Ende eine Waagschale S trägt. Die beiden Waagschalen können zwischen zwei Arretierungen spielen. Bei der Messung wird die von den bewegten Walzen infolge der Reibung auf die Platte ausgeübte seitliche Zugkraft P_r durch ein dieser gleiches Gewicht auf derjenigen Schale kompensiert, die der Bewegungsrichtung abgekehrt ist. Das Gewicht der Auflageplatte konnte durch Zusatzgewichte verstärkt werden, so daß die gesamte Belastung P_s zwischen 100 und 800 g verändert werden konnte. Die Reibungszahl μ ist gegeben als Quotient aus dem Gewicht P_s und dem Gewicht P_r. Aus den mit einer Flüssigkeit bei verschiedenen Belastungen erhaltenen Reibungszahlen wurde der Mittelwert gebildet. In einigen Fällen wurde eine Abhängigkeit der Reibungszahlen von der Last beobachtet[14]). Bei ausreichend hoher Last wurden die Reibungszahlen aber immer von der Belastung unabhängig; hier galt das Coulombsche Reibungsgesetz. Zur Mittelwertbildung wurden jeweils nur die Reibungszahlen genommen, die von der Belastung

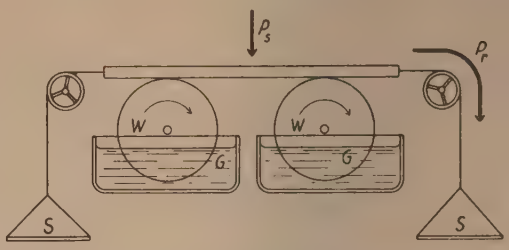


Fig. 1. Schematische Skizze der Reibungswaage.

[9]) H. Deveaux, J. phys. Radium **5**, 841 (1924).
[10]) H. Akamatu und J. Sameshima, Bull. Chem. Japan **11**, 791 (1936).
[11]) J. Langmuir, Trans. Faraday Soc. **15**, 68 (1920).
[12]) R. Holm, Die Technische Physik der elektrischen Kontakte (Berlin 1941).
[13]) J. Sameshima und M. Miyake, Bull. chem. Soc. Japan **12**, 96 (1937).
[14]) Auf die Abhängigkeit der Reibungszahl von der Belastung S_s wird später (I. Gauditz, Halle, Diss.) eingegangen werden.

unabhängig waren, die also mit Sicherheit der Grenzreibung zugehören. Nach jeder Messung wurden Walzen, Küvetten und Auflageplatten mit einem weichen sauberen Lappen oder mit Zellstoff und einem geeigneten Lösungsmittel, meistens Heptan oder Zyklohexan, sorgfältig gereinigt. Vor jeder Messung wurde mit dem Stoff, der zur Reibungsmessung verwendet werden sollte, gründlich gespült. Oft erfolgte eine vollkommene Reinigung erst durch den Reibungsvorgang selber, so daß erst nach mehrfachem Wechsel des Küvetteninhaltes der endgültige Reibungswert erhalten wurde. Jeder Stoff wurde bei acht verschiedenen Walzenbelastungen und außerdem wiederholt zur Messung gebracht. Die Abweichungen der Einzelmessungen von dem Mittelwert betragen durchschnittlich 2—3 Proz., in Gebieten großer Reibung oder starker Konzentrationsabhängigkeit der Reibung bis zu 10 Proz. Nach längerem Betrieb bilden sich auf den Walzen spiegelnde Laufflächen aus; auf den Platten waren dann Vertiefungen eingeschliffen. Trotzdem änderten sich, wie dauernde Kontrollmessungen ergaben, die Reibungszahlen nicht gegenüber den im Anfangszustand der Metallteile beobachteten Werten. Sämtliche Messungen wurden bei Zimmertemperatur (20°) ausgeführt.

Als Substanzen wurden reinste Präparate von Schering („Kahlbaum"), Merck und Heyl verwandt. Alle verwendeten Substanzen wurden aufs Sorgfältigste gereinigt. Die höhermolekularen Säuren wurden ein- oder mehrmals im Vakuum destilliert. Die Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure wurden zunächst über wasserfreiem Kupfersulfat getrocknet und dann destilliert[15]). Die Halogenbenzole wurden zur Entfernung von freiem Chlor, Brom oder Jod eine Stunde mit Quecksilber geschüttelt und dann destilliert. Zyklohexan, Benzol und Heptan wurden nach der in der Dissertation von H. Frahm[16]) angegebenen Weise gereinigt. Die verschiedenen Präparate von Heptan zeigten sehr große Unterschiede in der Dichte, die wahrscheinlich Beimischungen von Isomeren zuzuschreiben sind. Da auch die Grenzflächenspannung gegen Quecksilber nicht konstant war, wurden die späteren Messungen vorwiegend in Zyklohexan statt in Heptan ausgeführt. Die niederen Alkohole bis zum Butanol wurden mit aktivem Aluminiumamalgam getrocknet, abdestilliert und ein zweites

[15]) Sorgfältige Trocknung erwies sich als nötig, da Messungen der Grenzflächenspannung von Lösungen von Essigsäure in Zyklohexan einen deutlichen Einfluß des Wassers auf die Ausprägung des Minimums erkennen ließen.

[16]) H. Frahm, Dissertation (Würzburg 1937).

Tabelle II. Methanol.

P_s	P_r	μ
109	36,7	0,336
216	70	0,324
336	106	0,315
436	132	0,303
536	174	0,325
636	212	0,333

Mittelwert: 0,32 ± 0,01

Tabelle III. Äthanol.

228	55	0,240
336	76	0,227
436	96	0,221
536	114	0,213
636	135	0,213
736	154	0,210
836	174	0,208

Mittelwert: 0,22 ± 0,01

Tabelle IV. Propanol.

228	46	0,202
336	66	0,197
436	85	0,194
536	104	0,194
636	121	0,191
736	139	0,189
836	154	0,189

Mittelwert: 0,194 ± 0,004

Tabelle V. Butanol.

109	20	0,182
216	40	0,185
336	62	0,184
436	80	0,183
536	100	0,186
636	117	0,184
736	134	0,182
836	154	0,184

Mittelwert: 0,184 ± 0,002

Tabelle VI. Hexanol.

216	31	0,143
336	47	0,140
436	60	0,137
536	73	0,136
636	85	0,134
736	104	0,141
836	119	0,142

Mittelwert: 0,139 ± 0,003

Tabelle VII. Zyklohexan.

109	13	0,119
216	25,5	0,118
336	39	0,116
436	50	0,115
536	64	0,119
636	75	0,118
736	86	0,117
836	98	0,117

Mittelwert: 0,117 ± 0,002

Tabelle VIII. Propionsäure—Zyklohexan.

n	c	μ
0,000	0,000	0,117 ± 0,002
0,003	0,0005	0,23 ± 0,02
0,0054	0,0009	0,21 ± 0,01
0,018	0,002	0,205 ± 0,01
0,135	0,014	0,18 ± 0,01
0,53	0,06	0,18 ± 0,01
1,05	0,11	0,17 ± 0,01
1,32	0,14	0,21 ± 0,01
2,1	0,21	0,205 ± 0,005
2,7	0,26	0,23 ± 0,01
13,4	1,0	0,25 ± 0,02

Tabelle IX. Buttersäure—Zyklohexan.

0,0000	0,0000	0,117 ± 0,002
0,0030	0,004	0,21 ± 0,015
0,0061	0,0009	0,21 ± 0,01
0,109	0,012	0,20 ± 0,01
0,43	0,05	0,19 ± 0,01
1,09	0,12	0,28 ± 0,01
1,72	0,18	0,34 ± 0,03
3,2	0,33	0,32 ± 0,02
10,8	1,0	0,356 ± 0,03

Tabelle X. Valeriansäure—Heptan.

0,0000	0,0000	0,135 ± 0,005
0,0063	0,001	0,32 ± 0,02
0,092	0,012	0,17 ± 0,01
0,35	0,05	0,19 ± 0,01
0,92	0,13	0,29 ± 0,02
9,2	1,0	0,304 ± 0,008

Tabelle XI. Valeriansäure—Zyklohexan.

0,0000	0,000	0,117 ± 0,002
0,0063	0,0007	0,28 ± 0,01
0,0098	0,001	0,26 ± 0,01
0,12	0,013	0,19 ± 0,03
0,22	0,022	0,20 ± 0,01
0,37	0,03	0,18 ± 0,02
1,18	0,12	0,26 ± 0,01
4,9	0,5	0,30 ± 0,01
9,2	1,0	0,30 ± 0,01

Tabelle XII. Valeriansäure—Benzol.

0,000	0,000	0,136 ± 0,008
0,0063	0,001	0,23 ± 0,01
0,092	0,009	0,24 ± 0,02
0,35	0,035	0,24 ± 0,02
0,92	0,08	0,27 ± 0,01
		0,304 ± 0,015

Tabelle XIII. Hexylsäure—Zyklohexan.

0,000	0,00000	0,117 ± 0,002
0,0041	0,00017	0,17 ± 0,01
0,0094	0,00040	0,16 ± 0,01
0,033	0,0014	0,17 ± 0,01
0,200	0,0083	0,19 ± 0,01
0,81	0,034	0,19 ± 0,01
1,88	0,085	0,21 ± 0,01
6,0	0,254	0,22 ± 0,01
8,0	1,000	0,251 ± 0,021

Tabelle XIV. Heptylsäure—Zyklohexan.

n	c	μ
0,000	0,0000	0,117 ± 0,002
0,0024	0,0001	0,14 ± 0,01
0,0076	0,0003	0,14 ± 0,01
0,030	0,0012	0,17 ± 0,01
0,146	0,057	0,19 ± 0,01
0,74	0,030	0,25 ± 0,01
3,2	0,135	0,28 ± 0,02
7,0	1,000	0,225 ± 0,015

Tabelle XV. Nonylsäure—Zyklohexan.

0,000	0,0000	0,135 ± 0,005
0,0023	0,0003	0,17 ± 0,01
0,047	0,0005	0,18 ± 0,01
0,014	0,002	0,19 ± 0,01
0,057	0,006	0,19 ± 0,01
0,114	0,015	0,21 ± 0,02
0,23	0,032	0,21 ± 0,01
0,57	0,080	0,29 ± 0,01
1,15	0,161	0,29 ± 0,01
3,0	0,45	0,26 ± 0,02
4,6	0,73	0,155 ± 0,004

Mal von Sulfanilsäure abdestilliert. Hexanol wurde durch einfache Vakuumdestillation gereinigt.

In den Tabellen II—XV sind die Ergebnisse der Reibungsmessungen zusammengestellt. In diesen bedeuten:

P_s die Belastung der Walzen in Gramm,
P_r die Belastung der Waagschalen in Gramm,
μ die Reibungszahl ($\mu = P_r : P_s$),
n die Normalität des in der Tabellenüberschrift zuerst genannten Stoffes in Mol/Liter,
c den Molenbruch des in der Tabellenübersicht zuerst genannten Stoffes.

In Tabelle XVI sind die von uns gemessenen Reibungszahlen μ der unvermischten Stoffe zusammengestellt mit den von Sameshima und Miyake angegebenen Werten (μ_S). In die gleiche Tabelle sind die von Sameshima (μ_{H1}) und von Isemura (μ_{H2}) gemessenen Werte der Haftreibung und außerdem die Viskositätskoeffizienten η, die Oberflächenspannungen σ und die Grenzflächenspannungen γ_{Hg} gegen Quecksilber und γ_{H_2O} gegen Wasser mit aufgenommen, um etwaige unmittelbare Zusammenhänge aufzudecken.

Beim Vergleich der von Sameshima und von uns bei gleitender Reibung gefundenen Reibungszahlen ist zu beachten, daß mit verschiedenem Material gearbeitet wurde; Sameshina benutzte Walze und Auflageplatte aus Stahl, während bei uns Walze und Auflageplatte aus Messing bestanden. Die Geschwindigkeiten der glei-

Tabelle XVI.

Stoff	μ	μ_S	μ_{H_1}	μ_{H_2}	$100\ \eta$	γ_{Hg}	γ_{H_2O}	σ
Zyklohexan	0,12				0,96	369		24,7
Heptan	0,14	0,12	0,94		0,40	374	50	
Benzol	0,14		0,97		0,65	362	35	28,6
Tetrachlormethan .	0,19				0,95	358	43,3	28
Methanol	0,32	0,173	0,66	0,90	0,59	(384)	0	22,4
Äthanol	0,22	0,177	0,65	0,88	1,72	382	0	22,2
n-Propanol	0,195	0,160	0,64	0,84	2,10	378		23,7
n-Butanol	0,18	0,141	0,63	0,76	2,8	377		24,8
n-Hexanol	0,14	0,116	0,61	0,66	3,5	372		26,4
Propionsäure . . .	0,25		0,59	0,84	1,15	333	0	26,5
Buttersäure	0,35		0,60	0,71	1,59	333	0	26,6
Valeriansäure . . .	0,31	0,131		0,59	2,3	333		27,4
Kapronsäure . . .	0,25	0,117	0,58	0,54	3,2	334		28,1
Heptylsäure . . .	0,225	0,094	0,58	0,45	4,4	335	6,6	28,3
Nonylsäure	0,15	0,058	0,58	0,27	8,1	332		29,9

tenden Oberflächen sind nahezu gleich (19,6 cm/sec bei Sameshima, 17,0 cm/sec bei uns). Die Walzenbelastung ist bei Sameshima bei den einzelnen Messungen sehr verschieden und schwankt zwischen 35 und 1400 g. Die von uns gemessenen Reibungszahlen (0,12 bis 0,35) liegen durchschnittlich höher als die von Sameshima bestimmten. Das gilt besonders für die Säuren, denen nach Sameshima verhältnismäßig kleine und mit wachsender Kettenlänge linear abnehmende Reibungszahlen zukommen, während die von uns mit Säuren gemessenen Reibungszahlen verhältnismäßig hoch sind und erst von der Buttersäure ab mit der Länge der Kohlenwasserstoffkette abnehmen. Besser stimmen unsere Messungen mit denen von Sameshima darin überein, daß den Stoffen Heptan und Hexanol etwa die gleiche Reibungszahl zukommt und daß die mit Alkoholen gemessenen Werte mit steigender Anzahl der C-Atome in gerader Kette abnehmen, und zwar vom Äthanol an linear. Auch bei der Haftreibung wurde ein Absinken der Reibungszahl mit zunehmender Kettenlänge bei den Alkoholen sowohl von Isemura (Silber auf Silber) wie von Sameshima (Glas auf Glas) festgestellt. Zwischen der Viskosität und den Reibungszahlen besteht nach Tabelle XVI, wie das im Gebiet der Grenzreibung sein soll, kein Zusammenhang. Auffallend ist, daß bei den hier untersuchten Säuren kein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der Grenzflächenspannung γ_{Hg} und den Reibungszahlen μ besteht, während bei den Alkoholen Dunken[17]) eine einfache Beziehung zwischen beiden Größen feststellen konnte. Die Reibung ist nach unseren Messungen am geringsten, wenn mit den unpolaren Stoffen Zyklohexan, Heptan oder Benzol geschmiert wird. Bei Schmierung mit Alkoholen sinkt die Reibungszahl mit wachsender Kettenlänge, bei den ebenfalls stark polaren Säuren sinkt sie von der Buttersäure an ab. Bei Flüssigkeitsgemischen muß sich der Unterschied in der Adsorbierbarkeit der Moleküle in der Konzentrationsabhängigkeit der Reibungszahl bemerkbar machen, und zwar ist zu erwarten, daß in einem Zweistoffgemisch der Stoff mit der größeren Adsorbierbarkeit die Größe der Reibungszahl stärker beeinflußt, als einem der Mischungsregel genügenden geradlinigen Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit bei Auftragung gegen den Molenbruch entsprechen würde. Bei der Messung der Konzentrationsabhängigkeit der Reibungszahl von Lösungen von Fettsäuren in Zyklohexan, Heptan und Benzol ergeben sich die in den Fig. 2—6 wiedergegebenen Kurven[18]). Wie aus Fig. 4 zu ersehen, steigt die sehr niedrige Reibungszahl bei Schmierung mit Benzol schon bei sehr geringem Zusatz an Valeriansäure auf den Wert der unvermischten Säure. Bei den Lösungen der Fettsäuren in Heptan oder Zyklohexan (Fig. 2, 3, 5 und 6) hat die Konzentrationsabhängigkeit der Reibungszahl jedoch einen wesentlich anderen Verlauf: Die Reibungszahl steigt vom Werte des Lösungsmittels bei äußerst geringem Zusatz von Säure steil an, sinkt bei steigender Konzentration schnell wieder ab, durchläuft ein Minimum und steigt dann wieder bis zum Wert der unvermischten Säure. Das Maximum verschiebt sich mit wachsender Kettenlänge der Säuremoleküle nach kleineren Konzentrationen und ist bei Heptylsäure und Nonylsäure nicht mehr vorhanden.

[17]) H. Dunken, Z. physik. Chem., Abt. B 47, 195 (1940).

[18]) Die Ordinatenachse ist der Deutlichkeit halber in den Figuren etwas nach links versetzt.

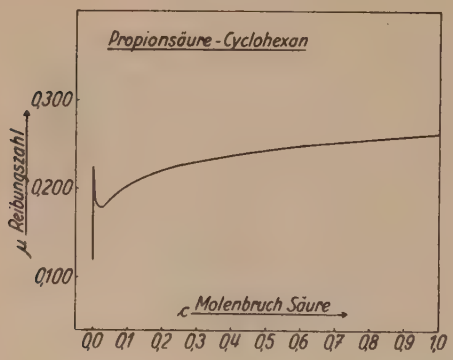


Fig. 2
Grenzreibungszahlen mit Propionsäure in Zyklohexan.

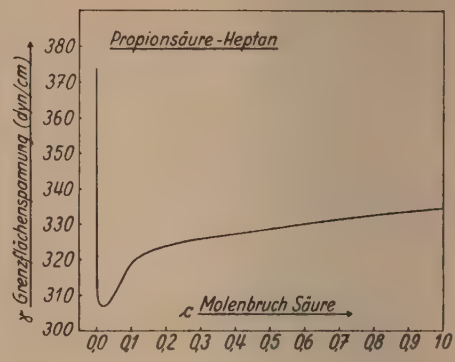


Fig. 7. Grenzflächenspannungen von Quecksilber gegen Valeriansäure in Heptan.

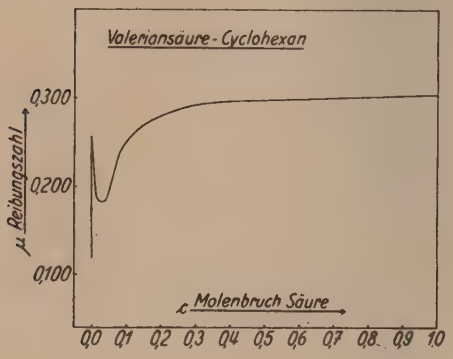


Fig. 3
Grenzreibungszahlen mit Valeriansäure in Zyklohexan.

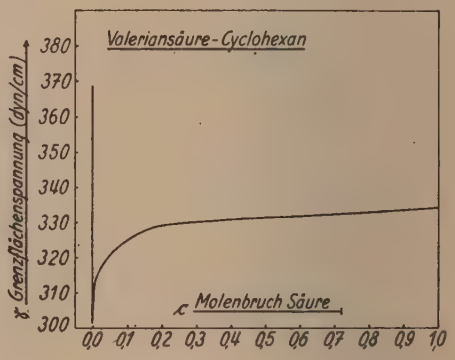


Fig. 8. Grenzflächenspannungen von Quecksilber gegen Valeriansäure in Zyklohexan.

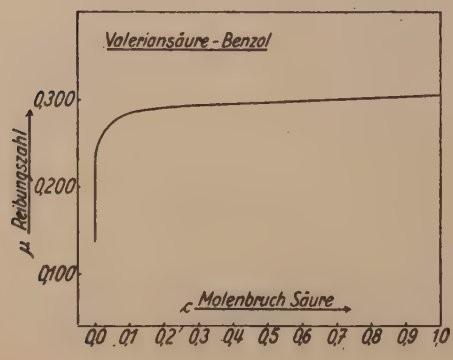


Fig. 4
Grenzreibungszahlen mit Valeriansäure in Benzol.

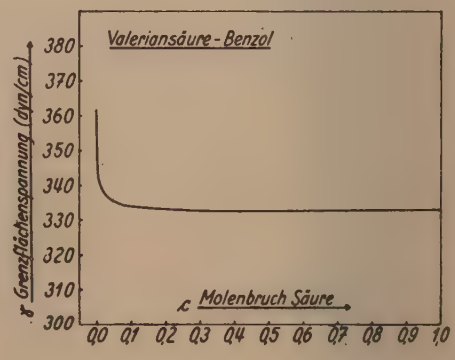


Fig. 9. Grenzflächenspannungen von Quecksilber gegen Valeriansäure in Benzol.

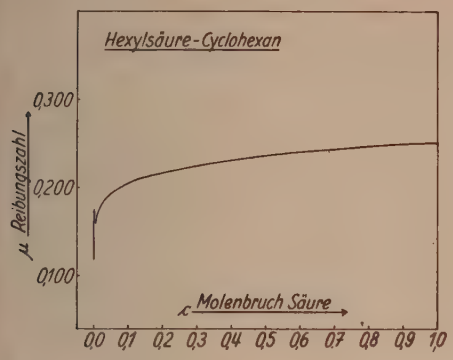


Fig. 5
Grenzreibungszahlen mit Hexylsäure in Zyklohexan.

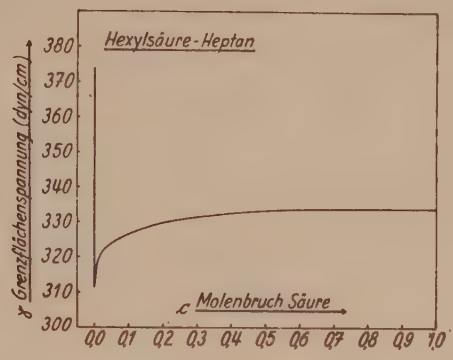


Fig. 10. Grenzflächenspannungen von Quecksilber gegen Hexylsäure in Heptan.

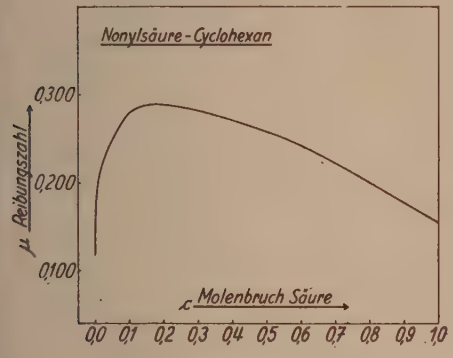


Fig. 6
Grenzreibungszahlen mit Nonylsäure in Zyklohexan.

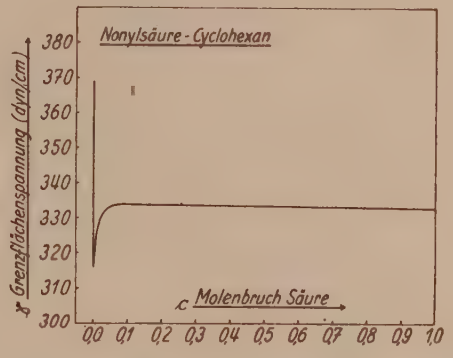


Fig. 11. Grenzflächenspannungen von Quecksilber gegen Nonylsäure in Zyklohexan.

Die Grenzflächenspannungen von Quecksilber gegen Lösungen der gleichen Zusammensetzung[19]), wie sie auch zu den Reibungsmessungen zur Anwendung kamen, wurden nach der Tropfengewichtsmethode bestimmt. Die Ausführung der Messungen geschah in der früher beschriebenen Weise; die Berechnung der Grenzflächenspannungen aus den Tropfengewichten wurde mit Hilfe der Tabelle von Harkins[20]) ausgeführt. Die Meßtemperatur betrug wie bei den Reibungsmessungen 20°. Die Meßergebnisse sind in den Tabellen XVII—XXIII mitgeteilt. Es bedeuten n und c Normalität und Molenbruch, w das Tropfengewicht, ϱ die Dichte und γ_{Hg} die Grenzflächenspannung der Lösungen.

Die Radien der durch die Buchstaben H, K, L und M bezeichneten, für die Messung benutzten Kapillaren waren:

H: 0,0836 cm, K: 0,0772 cm, L: 0,0850 cm, M: 0,0820 cm.

In den Fig. 7—10 sind für einige von den beiden zu Reibungsmessungen verwandten Flüssigkeitsgemischen die Ergebnisse der Grenzflächenspannungsmessungen dargestellt. Bei den Messungen der Grenzflächenspannung von Lösungen von Fettsäuren in unpolaren Lösungsmitteln ergab sich ein zu den entsprechenden Reibungsmessungen entgegengesetzt analoger Verlauf der Konzentrationsabhängigkeit. Das soll zunächst am Beispiel der Valeriansäure beschrie-

[19]) Zwischen Heptan und Zyklohexan des Lösungsmittels zeigen sich keine Unterschiede.

[20]) W. D. Harkins und F. E. Brown, J. Amer. Chem. Soc. **41**, 499 (1919). S. a. H. Dunken, Z. physik. Chem., Abt. B **47**, 195 (1940), über die Genauigkeit des Verfahrens siehe H. Dunken, Ann. d. Physik **1942** (im Erscheinen).

Tabelle XVII. Propionsäure—Heptan (H).

n	ϱ	w	c	γ_{Hg}
0,000	0,730	0,1465	0,0000	374,0
0,0109	0,730	0,1267	0,0015	326,7
0,0765	0,731	0,1185	0,0103	306,9
0,233	0,733	0,1192	0,0311	307,7
0,367	0,735	0,1197	0,0487	309,7
0,763	0,737	0,1237	0,0989	319,1
1,582	0,740	0,1249	0,2088	322,6
3,18	0,784	0,1264	0,3673	324,7
4,54	0,803	0,1274	0,3961	326,6
4,68	0,822	0,1283	0,4964	328,1
4,71	0,825	0,1284	0,497	328,4
5,99	0,851	0,1291	0,596	329,4
7,46	0,882	0,1309	0,697	332,8
9,20	0,912	0,1309	0,800	332,1
11,14	0,950	0,1314	0,898	332,2
13,37	0,990	0,1323	1,000	333,3

Tabelle XVIII.

Buttersäure—Zyklohexan (M).

0,000	0,775	0,1425	0,0000	369,0
0,0038	0,776	0,1254	0,00041	327,3
0,0137	0,776	0,1223	0,00149	319,9
0,0211	0,776	0,1210	0,00229	316,8
0,0564	0,777	0,1212	0,00611	317,4
0,2207	0,782	0,1231	0,0247	323,1
0,494	0,788	0,1243	0,0528	324,5
0,698	0,791	0,1257	0,0748	327,8
0,936	0,791	0,1264	0,100	329,3
1,427	0,798	0,1278	0,152	332,7
1,915	0,805	0,1300	0,202	337,7
3,97	0,839	0,1303	0,406	334,6
5,61	0,865	0,1297	0,561	335,3
7,18	0,892	0,1302	0,700	335,3
8,99	0,921	0,1304	0,854	334,2
10,84	0,955	0,1308	1,000	334,7

Tabelle XIX. Valeriansäure—Heptan (H).

0,0000	0,731	0,1465	0,0000	374,0
0,0049	0,731	0,1182	0,00068	306,5
0,0588	0,732	0,1210	0,00806	312,1
0,215	0,735	0,1231	0,0293	318,1
0,368	0,738	0,1241	0,0499	320,4
0,524	0,741	0,1245	0,0710	321,3
0,746	0,746	0,1249	0,100	322,0
1,130	0,756	0,1258	0,150	324,0
1,522	0,765	0,1269	0,200	326,4
2,329	0,784	0,1281	0,300	328,8
3,16	0,802	0,1289	0,398	330,2
4,96	0,843	0,1299	0,597	331,5
6,96	0,889	0,1309	0,797	332,6
9,20	0,939	0,1317	1,000	333,2
Kapillare K				
0,00042	0,685	0,1195	0,000061	329,7
0,00098	0,685	0,1167	0,000143	323,5
0,00201	0,685	0,1151	0,000294	319,3
0,00485	0,685	0,1145	0,000709	317,7
0,00543	0,686	0,1138	0,000794	315,6
0,00690	0,686	0,1087	0,00101	302,6

Tabelle XX.

Valeriansäure—Zyklohexan (K).

n	ϱ	w	c	γ_{Hg}
0,0000	0,775	0,1357	0,0000	369,0
0,00093	0,775	0,1090	0,000101	301,2
0,00245	0,775	0,1091	0,000264	301,5
0,00397	0,775	0,1105	0,000429	305,0
0,00710	0,775	0,1112	0,000768	306,8
0,0072	0,775	0,1108	0,000776	305,9
0,0113	0,776	0,1115	0,00122	307,6
0,0218	0,776	0,1120	0,00253	309,0
0,0515	0,777	0,1118	0,00558	308,4
0,0935	0,778	0,1127	0,0101	310,7
0,292	0,780	0,1159	0,0317	319,0
0,454	0,785	0,1170	0,0491	321,8
0,675	0,787	0,1170	0,0733	321,7
0,947	0,792	0,1180	0,103	324,1
1,379	0,799	0,1192	0,145	327,1
1,830	0,806	0,1200	0,199	328,9
2,815	0,822	0,1202	0,307	329,1
3,74	0,840	0,1213	0,407	331,4
5,53	0,870	0,1217	0,604	331,7
7,51	0,906	0,1222	0,820	332,0
9,17	0,936	0,1232	1,000	333,3

Tabelle XXI.

Valeriansäure—Benzol (H).

0,000	0,881	0,1432	0,0000	362,0
0,125	0,881	0,1339	0,0111	339,9
0,346	0,882	0,1325	0,0310	336,6
0,573	0,883	0,1328	0,0514	337,2
0,801	0,884	0,1323	0,0723	336,1
1,148	0,887	0,1313	0,104	333,6
1,605	0,890	0,1315	0,148	334,1
2,221	0,893	0,1321	0,207	335,3
3,20	0,899	0,1310	0,304	332,6
4,19	0,906	0,1330	0,406	332,4
5,05	0,911	0,1309	0,499	332,1
5,96	0,917	0,1311	0,602	332,3
6,91	0,924	0,1308	0,712	331,5
7,70	0,930	0,1309	0,807	331,6
8,47	0,935	0,1310	0,905	333,6
9,20	0,940	0,1317	1,000	330,5

Tabelle XXII.

Hexylsäure (Capronsäure) — Heptan (H)

0,0000	0,716	0,1465	0,0000	374,0
0,0016	0,716	0,1465	0,00018	315,4
0,0077	0,717	0,1206	0,00084	312,5
0,0211	0,718	0,1216	0,0023	315,1
0,0785	0,719	0,1230	0,0085	318,2
0,232	0,723	0,1246	0,0252	321,9
0,360	0,726	0,1248	0,0393	322,6
0,729	0,736	0,1253	0,0801	323,3
1,474	0,756	0,1275	0,164	329,2
2,949	0,791	0,1295	0,339	332,0
4,56	0,838	0,1306	0,536	333,3
6,21	0,881	0,1317	0,752	334,8
7,98	0,927	0,1314	1,000	333,9

Tabelle XXIII.
Heptylsäure (Oenanthsäure) — Heptan (H)

n	ϱ	w	c	γ_{Hg}
0,0000	0,713	0,1465	0,0000	374,0
0,0023	0,713	0,1224	0,00026	317,0
0,0039	0,713	0,1216	0,00045	315,0
0,0074	0,714	0,1212	0,00085	314,1
0,0139	0,714	0,1201	0,00161	311,0
0,0210	0,714	0,1212	0,00243	311,6
0,0697	0,716	0,1215	0,00808	314,5
0,215	0,718	0,1241	0,0250	320,9
0,361	0,723	0,1248	0,0422	322,4
0,704	0,733	0,1270	0,0829	327,4
1,42	0,755	0,1283	0,171	328,9
2,78	0,792	0,1302	0,347	333,5
4,21	0,834	0,1308	0,548	333,9
5,64	0,874	0,1312	0,768	333,8
7,03	0,915	0,1322	1,000	334,9

Tabelle XXIV.
Nonylsäure—Zyklohexan (L).

0,0000	0,779	0,1473	0,0000	369,0
0,00060	0,779	0,1326	0,000064	335,6
0,00427	0,779	0,1248	0,00046	316,6
0,00872	0,779	0,1243	0,00094	315,5
0,0366	0,779	0,1255	0,0040	318,5
0,0706	0,779	0,1280	0,0077	324,2
0,141	0,782	0,1312	0,0154	331,7
0,260	0,784	0,1308	0,0286	330,7
0,581	0,795	0,1325	0,0650	334,5
1,162	0,804	0,1325	0,136	334,2
1,646	0,814	0,1323	0,260	333,4
2,622	0,837	0,1328	0,344	334,2
3,55	0,863	0,1334	0,498	335,0
4,86	0,885	0,1328	0,780	332,8
5,71	0,903	0,1330	1,000	332,8

ben werden: Die Grenzflächenspannung der Lösungen von Valeriansäure in den gesättigten Kohlenwasserstoffen Heptan und Zyklohexan sinkt bei äußerst kleinen Konzentrationen auf einen Wert, der weit unterhalb der Grenzflächenspannungswerte der unvermischten Stoffe liegt, und steigt dann wieder, bis der Wert der unvermischten Säure erreicht ist; Abfall und Wiederanstieg erfolgen innerhalb eines so engen Konzentrationsbereiches, daß sich ein scharfes Minimum ausprägt. Eine Erklärung findet dieser Verlauf, wenn man annimmt, daß in der grenzflächenaktiven Säure nochmals eine aktive Komponente ist, die bei großer Konzentration zurücktritt, daß also die untersuchte Säurelösung kein Zweistoffgemisch, sondern ein Gemisch von drei verschiedenen Stoffen ist. Die Fettsäuren existieren in ihren Lösungen in unpolaren Lösungsmitteln über einen weiten Konzentrationsbereich fast ausschließlich in Form von Doppelmolekülen. Nur bei sehr kleinen Konzentrationen bestehen neben Doppelmolekülen auch Einermoleküle in merklicher Menge. Das Verhältnis von Einer- zu Doppelmolekülen im Innern der Lösung gehorcht dem Massenwirkungsgesetz[21]). Nimmt man an, daß die bei sehr kleinen Konzentrationen vorherrschenden polaren Einermoleküle stärker grenzflächenaktiv sind als die weniger polaren Doppelmoleküle, so ist der Verlauf der Grenzflächenspannung leicht zu verstehen: Bei kleinen Konzentrationen verdrängen die Säureeinermoleküle die Moleküle des Heptans oder Zyklohexans vollständig aus der Grenzfläche, so daß sehr bald die sehr niedrige Grenzflächenspannung des nur aus Säureeinermolekülen bestehenden Stoffes erreicht werden würde, wenn diese nicht bei wachsender Konzentration wieder durch die Doppelmoleküle verdrängt würden, deren Konzentration sehr viel rascher zunimmt als die der Einermoleküle[22]) und die eine wesentlich höhere Grenzflächenspannung erzeugen als diese.

Zum Beleg dieser Erklärung der Erscheinung sei ein schon beschriebener[23]) Modellversuch angeführt: Es wurde die Grenzflächenspannung von Lösungen von Chlorbenzol und Brombenzol in Heptan gemessen. Das stark grenzflächenaktive Brombenzol tritt dabei an die Stelle der Säureeinermoleküle, das weniger aktive Chlorbenzol an die Stelle der Doppelmoleküle, ein Gemisch beider vertritt die aus Einer- und Doppelmolekülen bestehende Säure. Wird nun bei steigender Gesamtkonzentration an Halogenbenzol das Verhältnis Brombenzol/Chlorbenzol in ähnlicher Weise, wie es für das Verhältnis Einermoleküle/Doppelmoleküle nach dem Massenwirkungsgesetz zutrifft, allmählich zugunsten des Chlorbenzols verschoben, bis von einem Molenbruch von 0,3 an nur noch Chlorbenzol eingewogen wird, so durchläuft die Grenzflächenspannung, wie erwartet, ein Minimum. Dieses ist nicht so ausgeprägt wie dasjenige der Grenzflächenspannungen der Lösungen von Valeriansäure in Heptan und Zyklohexan, da das Brombenzol nicht so stark grenzflächenaktiv ist wie die Säure-Einermoleküle.

Die Konzentrationsabhängigkeit der Grenzflächenspannung von Lösungen von Valeriansäure in Benzol verläuft wesentlich anders als diejenige der Lösungen in Heptan und Zyklo-

[21]) Die Gleichgewichtskonstante K_{12} für die Doppelmolekülbildung von Valeriansäure in Zyklohexan hat nach noch nicht veröffentlichten Messungen von R. Grafe den Wert $2 \cdot 10^{-3}$.

[22]) Zahlenangaben über die Konzentrationsverhältnisse im Innern und an der Oberfläche siehe K. L. Wolf, Die Chemie (1942), im Erscheinen.

[23]) H. Dunken, I. Fredenhagen und K. L. Wolf, Kolloid-Z. 95, 186 (1941).

hexan (siehe Fig. 9). Das in Heptan und Zyklohexan scharf ausgeprägte Minimum ist in Benzol völlig verschwunden. Die Grenzflächenspannung der Benzollösungen hat den gleichen Verlauf wie die eines Zweistoffgemisches, in dem die Moleküle des einen Stoffes stark grenzflächenaktiv sind; es ist jedoch anzunehmen, daß dieser Verlauf hier durch Überlagerung mehrerer Einflüsse zustande kommt: Die stark polaren Säureeinermoleküle induzieren in den leicht polarisierbaren Benzolmolekülen Dipolmomente. Die dadurch bedingte Anlagerung von Benzolmolekülen an die Einermoleküle der Säure (Solvatation) bewirkt eine im Vergleich mit Heptan und Zyklohexan verstärkte Entassoziation der Säuredoppelmoleküle, was eine Verbreiterung des Minimums zur Folge haben müßte. Dazu kommt, daß durch die Solvatation die Aktivität der Säureeinermoleküle vermindert wird, wodurch der Unterschied in der Grenzflächenaktivität der Einer- und Doppelmoleküle verringert oder ausgeglichen wird. So dürfte im ganzen das Verschwinden des Minimums in Benzollösungen zu verstehen sein.

Für den Zusammenhang zwischen Reibung und Grenzflächenspannung ergibt sich folgendes Bild: Bei kleiner Konzentration an Säure wird die Grenzfläche des Quecksilbers von den sehr fest haftenden Säureeinermolekülen besetzt. Das feste Haften ist aus der außerordentlich starken Grenzflächenaktivität zu schließen; denn aus der Adsorptionsformel von Langmuir

$$n_0 = n_\infty \cdot \frac{n_i}{n_i + K} = n_\infty \cdot \frac{n_i}{n_i + A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}} \simeq n_\infty \cdot \frac{n_i}{A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}} \quad [24]$$

ergibt sich der Zusammenhang zwischen Grenzflächenaktivität a und Adsorptionsenergie Q durch die Beziehung

$$a = \frac{dn_0}{dn_i} \sim e^{\frac{Q}{RT}} \sim \frac{d\,8H\gamma}{d\,n_i} = n_\infty \cdot e^{\frac{Q}{RT}}.$$

Mit dieser Besetzung der Grenzfläche durch die Säureeinermoleküle geht eine starke Erhöhung der Reibung bei kleinen Konzentrationen. Die mit wachsender Säurekonzentration einsetzende Verdrängung der Säureeinermoleküle durch die zwar weniger fest haftenden, aber infolge ihrer Mehrheit überwiegend und bei höherer Konzentration ausschließlich adsorbierten Doppelmoleküle erniedrigt die Reibung wieder, während die Grenzflächenspannung erhöht wird.

Das Maximum in der Reibungskurve, das bei Hexylsäure in Zyklohexan noch angedeutet wird, ist bei Lösungen von Nonylsäure in Zyklohexan und Valeriansäure in Benzol nicht mehr zu beobachten. Die Grenzflächenspannungen besitzen in Benzol gleichfalls kein Minimum, während Lösungen von Nonylsäure in Zyklohexan sehr wohl noch ein Minimum in der Grenzflächenspannungskurve aufweisen. Es bestehen also außer den Entsprechungen von Reibung und Grenzflächenspannung bei den niederen Fettsäuren bei den höheren Säuren Divergenzen, die vielleicht als eine Verwischung der Unterschiede im Einfluß auf die Reibung zwischen Säureeinermolekülen und den Doppelmolekülen a zu verstehen sind, ebenso wie in Benzol die Adsorbierbarkeitsunterschiede zwischen Einer- und Doppelmolekülen infolge der starken Solvatation durch das Benzol verwischt werden. Es wäre verfrüht, eingehendere Erörterungen der molekularen Vorgänge zu versuchen, die den reibungsändernden Wirkungen in den hier untersuchten Fällen zugrunde liegen[25]).

IV. Zusammenfassung.

Nach einem einleitenden Hinweis auf den Zusammenhang zwischen der Grenzreibung und anderen Grenzflächenerscheinungen wurden Ergebnisse mitgeteilt

1. von Messungen der gleitenden Reibung von Messing auf Messing bei Anwesenheit von Lösungen als reibungsmindernden Substanzen mit einer neu entwickelten Reibungswaage;

2. von Messungen der Grenzflächenspannung von Quecksilber gegen die gleichen Lösungen bzw. solche mit gleichwertigen Lösungsmitteln. Abgesehen davon, daß die Fettsäuren der homologen Reihe bis zur Nonylsäure aufwärts die Reibung gegenüber den Lösungsmitteln heraufsetzen, besteht bei der Reibung sowohl als auch bei der Grenzflächenspannung in Gebieten sehr niedriger Konzentrationen eine sehr charakteristische Anomalie in der Konzentrationsabhängigkeit beider Meßgrößen. Diese Anomalie wird mit der verschieden starken Adsorption sowie dem unterschiedlichen Reibungseinfluß der bei kleinen Konzentrationen in Erscheinung tretenden Einermoleküle gegenüber den bei mittleren und höheren Konzentrationen sowie in den unverdünnten Säuren überwiegenden Säuredoppelmolekülen erklärt.

[24]) n_0 = Konzentration an der Oberfläche;
n_i = Konzentration im Innern;
n_∞ = maximale Oberflächenkonzentration
A = Konstante.
Die letzte Gleichung gilt näherungsweise, solange $n_i \ll e^{-\frac{Q}{RT}}$ ist.

[25]) Weiteres siehe K. L. Wolf, Die Chemie (1942), im Erscheinen.

Aus der Kolloid-Abteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Über Konzentrationsfunktionen bei der Zerschäumung partiell zerschäumbarer Lösungen, II. *)

Von Hans-Joachim Breitner (Leipzig). (Eingegangen am 22. Juli 1942)

III. Hauptmessungen.

12. Reproduzierbarkeit. Bei den bisher beschriebenen Versuchen mußte der Senkrohrtrichter in die Schaumsäule eintauchen. Um die bei verdünnten Lösungen (kurzer Schaumsäule) auftretende Schwierigkeit zu vermeiden, daß man nicht merkt, wenn man zu tief in die Rücklaufzone (siehe Fig. 14) gelangt ist, wurde aus diesen und aus anderen Gründen von kontinuierlichem zu definiert diskontinuierlichem Schäumen übergegangen. Ist $h_{zapf} > h_{dyn}$, so tritt kein Schaum in das Ansatzrohr. Bei $h_{zapf} < h_{dyn}$ steigt eine zusammenhängende Schaumsäule in das Zapfrohr. In dem Gebiet $h_{zapf} = h_{dyn}$ hat man einen diskontinuierlichen Schaumübertritt (vgl. Fig. 15, Teil I). Unter h_{dyn} wird hier die mittlere Höhe des dynamischen Schaumgleichgewichtes verstanden. Die Blasen platzen nicht immer kontinuierlich in der obersten Schicht der Schaumsäule, sondern es konnte beobachtet werden, daß häufig sehr viele Blasen im oberen Teil der Schaumsäule plötzlich explosionsartig platzen. Als dritte Möglichkeit wurde schon früher das Aufgehen kleiner Blasen zu größeren beschrieben (14). Daher die Notwendigkeit der Mittelbildung. Im unteren Teil der Schaumsäule platzen nur sehr wenige Blasen; der Blasendurchmesser ist daher oben kaum größer als unten.

An den ersten Versuchsreihen war festgestellt worden, daß, sobald die Schaumsäule im Senkrohr zerreißt, sehr schwankende Werte gefunden wurden. Nach jedem Abreißen wurde ein zu hoher Wert für die Konzentration des Spumates gefunden. Diese Beobachtung, daß der Konzentrierungseffekt sehr stark vergrößert werden konnte dadurch, daß weniger Schaum mit der durchgegangenen Luft abgeführt wird, wurde mit Hilfe der folgenden experimentell wichtigen Größe messend verfolgt. Der „Kontinuitätsgrad (K)" gibt an, wieviel Prozent der im ganzen durchgegangenen Luft das Senkrohr als Schaum erreicht und verläßt. $K = 100$ bedeutet also, daß alle Luft den Apparat als Schaum passiert, daß also kontinuierlich geschäumt wird. $K = 50$ heißt, daß auf 50 ccm Schaum 50 ccm „freie Luft" kommt. Da die Einstellzone des Senkrohrtrichters relativ klein ist, und da sie wegen der Konzentrationsabnahme der Rückstandslösung mit fortschreitender Zerschäumung laufend fällt, ist das ungefähre Einstellen der Abzapfhöhe nicht so wesentlich wie das gleichzeitige sehr genaue Messen von K. Die durch genaues Messen des Kontinuitätsgrades (K) bewirkte Reproduzierbarkeit der in dieser Arbeit geschilderten Zerschäumungsdaten geht bis an die Grenze der analytischen Nachweisbarkeit.

13. Methodik. Als Methodik soll nur die zuletzt benutzte beschrieben werden, mit der die Hauptmessungen ausgeführt wurden. Fig. 16 zeigt eine schematische Darstellung der Apparatur nebst Hilfseinrichtungen. Die Luft

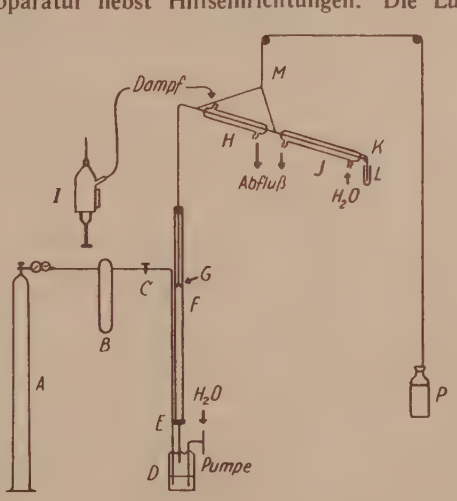


Fig. 16. ~1 : 20.

(aus der Preßluftbombe (A) oder der Hausleitung) passiert den Strömungsmesser (B). Durch Feineinstellung am Hahne C wurde die Luftgeschwindigkeit (v_L) bei allen beschriebenen Messungen (soweit nichts anderes betont wird) konstant gehalten. Es wurden Meßreihen statt Einzelmessungen vorgenommen. Durch die Wulffsche Flasche (D) gelangt die Luft nach Sättigung mit Wasser bei Zimmertemperatur durch die 10-Lochscheibe (E) in die Lösung, in der sie den Schaum erzeugt. Dieser steigt langsam im Schäumrohr (F), gelangt an den Trichter des Senkrohres (G), dessen Durchmesser so klein ge-

*) Fortsetzung von Kolloid-Z. **100**, 335 (1942).

halten ist, daß der Schaum schnell in den Schaumzerstörer (H) kommt, wo er zum Platzen gebracht wird. Der Dampf wird aus dem Dampfentwickler (I) bezogen. Das Spumat fließt durch den Kaltwasserkühler (J) bzw. sein Destillat wird in diesem wieder kondensiert und tropft aus dem Vorstoß (K) in das angehängte kalibrierte Reagenzglas (L). Der bewegliche Teil der Apparatur hängt an einem Drahtseil (M) über zwei Rollen mit einem Gegengewicht (P) am anderen Ende. Der Anschluß der Wulffschen Flasche an die Wasserleitung und an die Wasserstrahlpumpe dient der Reinigung der Apparatur. Es erwies sich als praktisch, destilliertes Wasser von K aus durch die ganze Apparatur zu saugen. Anschließend wurde die Wulffsche Flasche wieder bis zu einer Marke mit Leitungswasser gefüllt.

Die Ausgangslösung muß bei strömender Luft eingefüllt werden. Da der Apparat schwer ohne Verwendung schaumzerstörender Mittel getrocknet werden kann, wurde die Konzentration der Ausgangslösung aus einer Probe bestimmt, die dem feucht gefüllten Apparat entnommen war. Die kolorimetrische Bestimmung wurde nach hinreichender Verdünnung mit dem Pulfrich-Photometer mittels Eichtabellen bzw. -kurven ähnlich wie bei Mischke (7) ausgeführt (15). In dem gemessenen Gebiet gilt das Beersche Gesetz. Die Konzentration der ersten Spumate wurde nicht gemessen, da sich ergeben hatte, daß bei trockener Apparatur durch das langsame Ansteigen der Schaumsäule eine starke, nicht reproduzierbare Konzentrierung stattfindet. Das Erreichen der konstanten Höhe des dynamischen Schaumgleichgewichtes kann bei verdünnten Lösungen bis zu einer Stunde dauern (vgl. Tabelle X), da die hier wenig stabilen Blasen an jedem Stückchen unbenetzten Glases platzen (vgl.: Blasen aus verdünnten und aus konzentrierten Lösungen am Fettring; Abschnitt 9). Andererseits wurden die c_{Sp}-Werte bei feuchter Apparatur durch die Rohrfeuchtigkeit gefälscht.

Tabelle X.

Zeit	h_{dyn}	Zeit	h_{dyn}
0^{40}	0 cm	1^{18}	4,6 cm
1^{00}	1,2 cm	1^{23}	5,5 cm
1^{06}	1,8 cm	1^{30}	7,0 cm
1^{11}	2,5 cm	1^{36}	8,5 cm
1^{14}	4,0 cm	1^{43}	8,6 cm

Versucht man, die Konzentration der Ausgangslösung dadurch zu verringern, daß man Wasser auf die sich ständig erneuernde Schaumsäule gießt, in der Hoffnung, daß dieses Wasser die Schaumsäule durchläuft und sich mit der Ausgangslösung mischt, so beobachtet man folgendes: das Wasser gelangt nur sehr langsam, zuweilen erst nach Stunden in den unteren Teil des Schäumrohres. Die von den neugebildeten Blasen mitgenommenen Lösungsmengen verlangsamen sehr stark das Abfließen des Wassers und das Einstellen des ursprünglichen Gleichgewichtes.

Während der Meßreihen mit variiertem Kontinuitätsgrad wurden die Vorlagen im allgemeinen nach 1,5 bis 2,5 ccm gewechselt. Bei den ersten Versuchsreihen, bei denen in einer Zerschäumung über einen größeren Konzentrationsbereich der Ausgangslösung gemessen wurde, konnten größere Spumatmengen abgewartet werden (vgl. Tab. XV bis XVIII).

Die Konstanz der c_{Sp}-Werte bei gleichen Bedingungen zeigen Tabelle XI und die späteren Tabellen. Als wichtigste konstant zu haltende Größe erschien der Blasendurchmesser (ϱ), durch konstante Luftgeschwindigkeit und konstante Lochgröße praktisch erreicht, damit bei vergleichbaren Mengen von Zwickellösung gearbeitet werden konnte. Als wichtigste variable Größen wurden untersucht: die Konzentration (Abschnitt 14), die Lamellendicke (Abschnitt 15), die Blasenlebensdauer (Abschnitt 16) und die Berührungszeit. Als Größe für die Berührungszeit, die, wie in einer späteren Arbeit gezeigt werden soll, durch Berieseln des Schaumes vergrößert werden kann, soll hier der Kontinuitätsgrad (K) benutzt werden. Bei kleinem Kontinuitätsgrad ist der Schaum lange in Berührung mit der Lösung, die durch das Platzen eines Teiles der Blasen entsteht. Umgekehrt ist bei einem Kontinuitätsgrad von 100, also bei vollständig kontinuierlichem Schaumübertritt, die Berührungszeit gleich der Verweilzeit der Blasen in der Lösung und in der Rücklaufzone, also sehr klein. Bei mittleren Kontinuitätsgraden wird die Berührungszeit gegenüber dem Falle $K = 100$ verlängert dadurch, daß ein Teil der Blasen platzt, und daß die hierdurch entstehende Lösung ebenfalls mit den aufsteigenden Blasen in Berührung ist.

Tabelle XI.

	c in Proz.
Lg	0,550
Sp 1	—
Sp 2	0,725
Sp 3	0,725
Sp 4	0,715
Lg	0,550

Zunächst wurde der Kontinuitätsgrad (K) zur Übung bei kleiner Luftgeschwindigkeit (v_L) durch Ausmessen der Längen der Schaum- bzw. Luftsäulen im Senkrohr bestimmt. Bei schnellerem Strömen konnte K dann mit genügender Genauigkeit geschätzt werden.

Tabelle XII, XIII und XIV zeigen typische Meßergebnisse je einer Versuchsreihe. Es wurde jede Reihe mit 200 ccm Ausgangslösung begonnen. Solche Reihenmessungen mit variierendem K wurden für Lösungen verschiedener Konzentration ausgeführt.

Tabelle XII.

Nr.		Zeit	ccm	h_{zapf}	K	c
1	*Lg* α	13^{25}		90→15	30	4,20
2	*Sp* 1	13^{52}	>6	20,0	50	—
3	*Sp* 2	14^{06}	3,1	17,0	80	—
4	*Sp* 3	14^{18}	2,95	14,5	90	—
5	*Sp* 4	14^{26}	2,70	15,0	95	4,70
6	*Sp* 5	14^{42}	4,6	18,5	85	4,54
7	*Sp* 6	14^{49}	2,0	20,0	75	4,83
8	*Sp* 7	15^{00}	2,5	21,0	60	5,08
9	*Sp* 8	15^{11}	2,25	22,5	50	5,25
10	*Sp* 9	15^{24}	2,15	24,0	40	5,42
11	*Sp* 10	15^{34}	2,18	27,0	25	5,62
12	*Sp* 11	15^{41}	1,6	33,5	20	6,05
13	*Sp* 12	16^{09}	1,7			6,25
14	*Lg* ω					4,00

Tabelle XIII.

Nr.		Zeit	ccm	h_{zapf}	K	c
1	*Lg* α	16^{15}		—	—	1,76
2	*Sp* 1	16^{34}	—	7,5	97	—
3	*Sp* 2	$16^{40,5}$	4,3	7,7	98	—
4	*Sp* 3	16^{48}	5,6	11,5	99	—
5	*Sp* 4	16^{51}	1,37	15,0	75	2,00
6	*Sp* 5	16^{58}	2,2	18,3	22	2,33
7	*Sp* 6	17^{22}	2,5	19,0	15	—
8	*Sp* 7	18^{03}	2,9	17,7	25	3,80
9	*Sp* 8	18^{09}	1,19	16,7	40	3,35
10	*Sp* 9	18^{17}	1,56	15,5	65	2,82
11	*Sp* 10	18^{33}	1,95	15,0	68	2,36
12	*Sp* 11	18^{38}	1,73			2,27
13	*Lg* ω					1,51

Tabelle XIV.

Nr.		Zeit	ccm	h_{zapf}	K	c
1	*Lg* α	22^{40}		7,5	—	0,48
2	*Sp* 1	22^{50}	—	7,5	95	—
3	*Sp* 2	22^{55}	3,31	9,7	95	0,67
4	*Sp* 3	22^{58}	2,30	11,5	93	0,67
5	*Sp* 4	23^{02}	2,40	13,0	90	0,71
6	*Sp* 5	23^{05}	1,72	15,5	85	0,74
7	*Sp* 6	23^{12}	2,41	18,5	75	0,86
8	*Sp* 7	23^{16}	1,57	21,0	68	0,99
9	*Sp* 8	23^{24}	1,81	23,2	50	1,12
10	*Sp* 9	23^{31}	1,48	25,3	42,5	1,34
11	*Sp* 10	23^{43}	1,90	28,0	32	1,44
12	*Sp* 11	23^{56}	1,60	31,0	25	1,69
13	*Sp* 12	0^{11}	1,57	34,0	15	1,90
14	*Sp* 13	0^{35}	1,47			2,11
15	*Lg* ω					0,40

14. Konzentrierungseffekt als Funktion der Konzentration der Ausgangslösung und der Berührungszeit. Tabelle XV, XVI, XVII und XVIII und Fig. 17 zeigen Ergebnisse, die bei Verwendung der ersten Apparatur (Fig. 1; mit Fritte) gewonnen waren. Die Kurven in Fig. 17 sind von rechts nach links zu betrachten, also ausgehend von einer Lösung der Konzentration $c_{Lg} = 0{,}10$ Proz., die als Abszisse am weitesten rechts liegt. Als Ordinate erscheint die Konzentration des Spumates (c_{Sp}). Jede Kurve entspricht einer fortlaufenden Zerschäumung und Meßreihe. Die Konzentration der Lösung wurde aus den Mengen und Konzentrationen der Spumate nach jedem Vorlagenwechsel berechnet. Lösung β ist die Rückstandslösung nach Gewinnung des 1. Spumates (*Sp* 1), gleichzeitig aber auch die Ausgangslösung für die Gewinnung des 2. Spumates (*Sp* 2). $c_{Lg\,\beta,\gamma,\delta}$ usw. gibt also die Konzentration der zu zerschäumenden Lösung an

Tabelle XV. Patentblau; App.: 1a; Luftgeschw.: langsam; Fritte: feucht.

Nr.		ccm	c	mg Substanz		ccm	mg Substanz	c	KE_a	KE_ω
		gemessen				berechnet				
1	*Lg* α	80,0	0,100	80					292	
2	*Sp* 1	6,2	0,292	18	*Lg* β	73,8	62	0,084	248	348
3	*Sp* 2	6,5	0,208	14	*Lg* γ	67,3	48	0,071	220	293
4	*Sp* 3	7,2	0,156	11	*Lg* δ	60,1	37	0,062	210	250
5	*Sp* 4	5,8	0,130	8	*Lg* ε	54,3	29	0,053	264	245
6	*Sp* 5	7,0	0,140	10	*Lg* ζ	47,3	19	0,040	390	350
7	*Sp* 6	8,0	0,156	12	*Lg* η	39,3	7	0,017	330	918
8	*Sp* 7	6,7	0,056	4	*Lg* ϑ	32,6	3	0,009	390	622
9	*Sp* 8	6,9	0,035	2	*Lg* $\iota = \omega$	25,7	1	0,004		875
10	*Lg* ω	>25,0	0,0038	1						

Tabelle XVI. Patentblau; App.: 1a; Luftgeschw.: schnell; Fritte: feucht.

Nr.		ccm	c	mg Substanz		ccm	mg Substanz	c	KE_a	KE_ω
		gemessen				berechnet				
1	*Lg* α	75,0	0,101	76					138	
2	*Sp* 1	10,1	0,140	14	*Lg* β	64,9	62	0,0955	132	148
3	*Sp* 2	7,2	0,125	9	*Lg* γ	57,7	53	0,092	136	136
4	*Sp* 3	9,1	0,114	11	*Lg* δ	48,6	42	0,086	130	146
5	*Sp* 4	11,2	0,112	12	*Lg* ε	37,4	30	0,080	204	140
6	*Sp* 5	8,2	0,163	13	*Lg* ζ	29,2	17	0,058	152	281
7	*Sp* 6	9,7	0,088	8	*Lg* η	19,5	9	0,046	174	191
8	*Sp* 7	8,4	0,080	6	*Lg* ϑ	11,1	3	0,027	230	296
9	*Sp* 8	5,5	0,062	3	*Lg* $\iota = \omega$	5,6	0	—		413
10	*Lg* ω	>4,5	0,015	0,6						

Tabelle XVII.
Patentblau; App.: 1c; Luftgeschw.: schnell; Fritte: trocken; Apparat: etwas feucht.

Nr.		ccm	c	mg Substanz		ccm	mg Substanz	c	KE_a	KE_ω
		gemessen				berechnet				
1	*Lg* α	50,0	0,0190	9,5					—	
2	*Sp* 1	3,1	0,0164	0,6	*Lg* β	46,9	8,9	0,0190	163	—
3	*Sp* 2	3,1	0,0309	1,0	*Lg* γ	43,8	7,9	0,0180	156	172
4	*Sp* 3	4,1	0,0280	1,3	*Lg* δ	39,7	6,6	0,0165	157	170
5	*Sp* 4	4,0	0,0259	1,2	*Lg* ε	35,7	5,4	0,0151	167	171
6	*Sp* 5	4,3	0,0252	0,8	*Lg* ζ	31,4	4,6	0,0146	115	173
7	*Sp* 6	6,4	0,0168	1,2	*Lg* η	25,0	3,4	0,0136	113	123
8	*Sp* 7	3,6	0,0154	0,7	*Lg* ϑ	21,4	2,7	0,0126	106	124
9	*Sp* 8	4,2	0,0133	0,6	*Lg* ι	17,2	2,1	0,0122	75	109
10	*Sp* 9	3,4	0,0091	0,5	*Lg* $\varkappa$	13,8	1,6	0,0116	90	79
11	*Sp* 10	5,4	0,0102	0,7	*Lg* λ	8,4	0,9	0,0108	170	95
12	*Sp* 11	2,6	0,0184	0,6	*Lg* $\mu = \omega$	5,8	0,3	0,005		526
13	*Lg* ω	5,9	0,0035	0,2						

Tabelle XVIII. Patentblau; App.: 1c; Luftgeschw.: anfangs langsam; später schnell; Fritte: feucht; Apparat: feucht.

Nr.		ccm	c	mg Substanz		ccm	mg Substanz	c	KE_α	KE_ω
		gemessen				berechnet				
1	$Lg\ \alpha$	50,0	0,0094	4,7					760	
2	Sp 1	2,05	0,0714	1,4	$Lg\ \beta$	47,95	3,3	0,0065	277	1099
3	Sp 2	3,65	0,0180	0,6	$Lg\ \gamma$	44,30	2,7	0,0061	275	295
4	Sp 3	4,50	0,0168	0,7	$Lg\ \delta$	39,80	2,0	0,0050	300	336
5	Sp 4	4,45	0,0150	0,6	$Lg\ \varepsilon$	35,35	1,4	0,0040	495	375
6	Sp 5	3,90	0,0198	0,7	$Lg\ \zeta$	31,45	0,7	0,0022	473	900
7	Sp 6	3,20	0,0104	0,3	$Lg\ \eta = \omega$	28,25	0,4	0,0014		743
8	$Lg\ \omega$	28,20	0,0015	0,4						

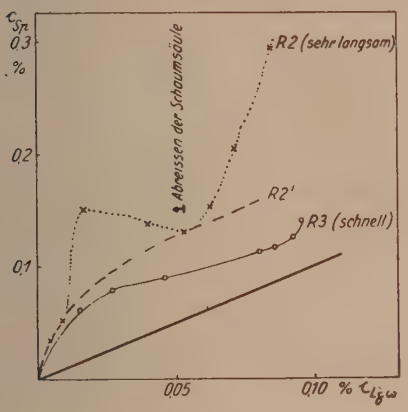


Fig. 17

für die Augenblicke des Vorlagenwechsels. Hingewiesen sei auf die gute Übereinstimmung zwischen den für die Konzentration der Endlösung berechneten Werten und den kolorimetrisch gefundenen. Kurve R 3 zeigt die Resultate bei schneller Zerschäumung, Kurve R 2 bei sehr langsamer Zerschäumung. Bei sehr langsamer Zerschäumung reißt die Schaumsäule gelegentlich ab; darauf beruhen die zu hoch liegenden Werte in der Mitte der Kurve R 2. Es wurde dann mit einer etwas größeren Geschwindigkeit weitergeschäumt. Die gestrichelte Kurve (R 2') würde ungefähr das Verhalten darstellen, falls die Schaumsäule nicht abgerissen wäre. Der stark ansteigende rechte Ast beruht darauf, daß wegen des allzu langsamen Erreichens der Höhe des dynamischen Schaumgleichgewichtes eine zu große Konzentrierung durch das Platzen der Blasen in der obersten Schicht erfolgt. Das normale und unter diesen Bedingungen typische Verhalten zeigt Kurve R 3. Sieht man ab von den äußersten Werten rechts, die aus der eben erwähnten Anlaufsschwierigkeit ebenfalls etwas zu hoch liegen, so erhalten wir eine einfache, zur Abszisse gekrümmte Kurve, die also den Konzentrierungseffekt durch das Zerschäumen bei den gegebenen Versuchsbedingungen darstellt. Die untere eingezeichnete Gerade stellt hier (sowie in den späteren entsprechenden Figuren) den theoretischen Fall dar, daß bei der Zerschäumung keine Konzentrierung (also Konzentrierungseffekt = 100) auftritt, daß wir es also mit einer „konstant schäumenden" Lösung zu tun haben. Gegenüber dieser Geraden hebt sich der bei kleinsten Konzentrationen der Ausgangslösung erzielte Konzentrierungseffekt besonders deutlich hervor.

Die korrigierte Kurve R 2' zeigt gegenüber der Kurve R 3 den größeren Konzentrierungseffekt bei langsamerer Zerschäumung. Dieser bessere Effekt kommt dadurch zustande, daß, wie schon oben erwähnt, bei langsamerer Zerschäumung die mitgerissene Ausgangslösung mehr Zeit zum Ablaufen hat.

15. Konzentrierungseffekt als Funktion der Konzentration der Ausgangslösung bei diskontinuierlichem Überschäumen. Die Beobachtung, daß c_{Sp}, wie Kurve R 2 in Fig. 17 zeigt, sehr stark vergrößert werden kann, wenn man weniger Schaum mit der durchgegangenen Luft abführt, kann folgendermaßen erklärt werden: nach dem Platzen fließt die Lösung, die die Lamellen und die Zwickel gebildet hat, nach unten; dabei kommt sie mit den aufsteigenden Schaumblasen in Berührung, die die spumogene Substanz aufnehmen, das Lösungsmittel aber weiterfließen lassen. Das bedeutet, daß, je länger der Schaum mit der Lösung in Berührung ist, eine um so vollkommenere Ordnung der Struktur innerhalb der Blasenlamelle sich einstellen wird. Ein besser geordneter Film wird aber gleichzeitig auch ein konzentrierterer sein. Je weniger Schaum also — bei konstanter Luftströmungsgeschwindigkeit — das Schäumrohr verläßt, je kleiner K ist, um so konzentrierter wird das Spumat sein.

Die quantitativen Verhältnisse dieses Zusammenhanges zwischen c_{Sp} und c_{Lg} bei variiertem K zeigen die Ergebnisse der folgenden Meßreihen, die nach Einführung des Kontinuitätsgrades durchgeführt worden waren. Tabelle XIX und Fig. 18 gibt diese Messungen bei verschiedenen Kontinuitätsgraden wieder. In Fig. 18 (mit den üblichen Ordinaten) wird gezeigt, daß man bei kontinuierlichem Überschäumen ($K = 100$) ein Spumat erhält, dessen Konzentration nur wenig über der der Ausgangslösung liegt. Das System erscheint also beinahe als ein „konstant schäumendes". Bei kleinerem K findet man dagegen ein sehr starkes anfängliches Ansteigen der c_{Sp}/c_{Lg}-Kurven. Alle Kurven verlaufen weiter praktisch linear und ungefähr parallel zu der Grundgeraden, welche das Verhalten eines konstant schäumenden Systemes zeigt.

Tabelle XIX.

$K = 100$		$K = 75$		$K = 50$		$K = 25$	
c_{Lg}	c_{Sp}	c_{Lg}	c_{Sp}	c_{Lg}	c_{Sp}	c_{Lg}	c_{Sp}
0,251	0,425	0,44	0,99	0,43	1,34	0,41	1,90
0,251	0,420	1,65	2,33			1,58	3,35
0,250	0,395	4,09	5,08	4,06	5,42	4,02	6,05
0,250	0,373						
0,249	0,363						
0,550	0,715						
0,550	0,725	$K = 68$				$K = 20$	
0,550	0,725	1,51	2,27				
		0,44	1,12			4,00	6,25
0,763	1,076			$K = 40$			
				1,55	2,82		
1,03	1,40			4,04	5,62		
1,06	1,86	$K = 65$					
1,10	1,96	1,53	2,36				
1,15	1,40						
1,25	1,51					$K = 15$	
		$K = 60$		$K = 42,5$		0,40	2,11
3,03	3,28	4,08	5,25	0,43	1,44	1,60	3,80
3,05	3,24						
3,08	3,20						
$K = 99$				$K = 32$			
1,68	2,00			0,42	1,69		
1,66	1,97						
$K = 98$							
1,65	1,95						
$K = 95$							
0,48	0,67						
0,48	0,67						
4,12	4,54						
$K = 93$							
0,47	0,71						
$K = 90$							
0,46	0,74						
4,14	4,70						
$K = 85$							
0,46	0,86						
4,10	4,83						

Tabelle XX und Fig. 19 zeigt die Abhängigkeit der Konzentrierungseffekte (KE) von der Konzentration der Ausgangslösung bei verschiedenen Kontinuitätsgraden. Man sieht, daß bei kleinen Konzentrationen der Ausgangslösung sehr große Konzentrierungseffekte erzielt werden. Die Kurven laufen bei allen Kontinuitätsgraden auf den Konzentrierungseffekt $KE = 100$ zu. Das heißt, bei höheren Konzentrationen der zu zerschäumenden Lösung findet unter gleichen Bedingungen keine oder nur eine sehr geringe, ständig fallende Konzentrierung statt. Fig. 20, in der KE gegenüber K für verschiedene c_{Lg}-Werte eingetragen ist, zeigt ebenfalls, daß ein Grenzwert angestrebt wird.

Tabelle XX.

c_{Lg} in Proz.	KE bei $K = 15$	KE bei $K = 25$	KE bei $K = 50$	KE bei $K = 98$
0,25	740	635	320	125
0,50	460	409	250	120
1,00	295	260	180	113
2,00	210	190	145	108
3,00	180	160	132	106
4,00	160	150	127	105
5,00	—	143	122	104

Es kann angenommen werden, daß eine kleine Menge spumogener Substanz nötig ist, um in der Lamelle ein Gerüst, d. h. also eine geordnete Struktur auszubilden. Es kann mehr eingebaut werden, wenn die Blase mit mehr geeigneten Teilchen in Berührung kommt, sei es durch größere Konzentration der Ausgangslösung, oder sei es durch längere Berührungszeit. Je weniger vorher eingebaut ist, um so mehr der berührenden Teilchen können aufgenommen werden; daher das sehr steile Ansteigen der Konzentrierungseffekte bei kleineren Konzentrationen der Ausgangslösung. Die Berührungszeit wird bei $K = 100$ im wesentlichen gegeben durch die Zeit, die die Blase in der Rücklaufzone der Schaumsäule verbringt. Bei kleinerem K platzt jedoch ein gewisser Prozentsatz der Blasen in der Zone des dynamischen Schaumgleichgewichtes, wobei wieder Lösung auftritt, die zurückzufließen sucht. Das Volumen der zurückfließenden Lösung wird außer von K auch etwas von der Konzentration des Spumates abhängen, wie Abschnitt 16 zeigen wird. Die unter den verschiedenen Bedingungen resultierenden Berührungszeiten werden bei den Blasen aus den verdünnten Lösungen am besten

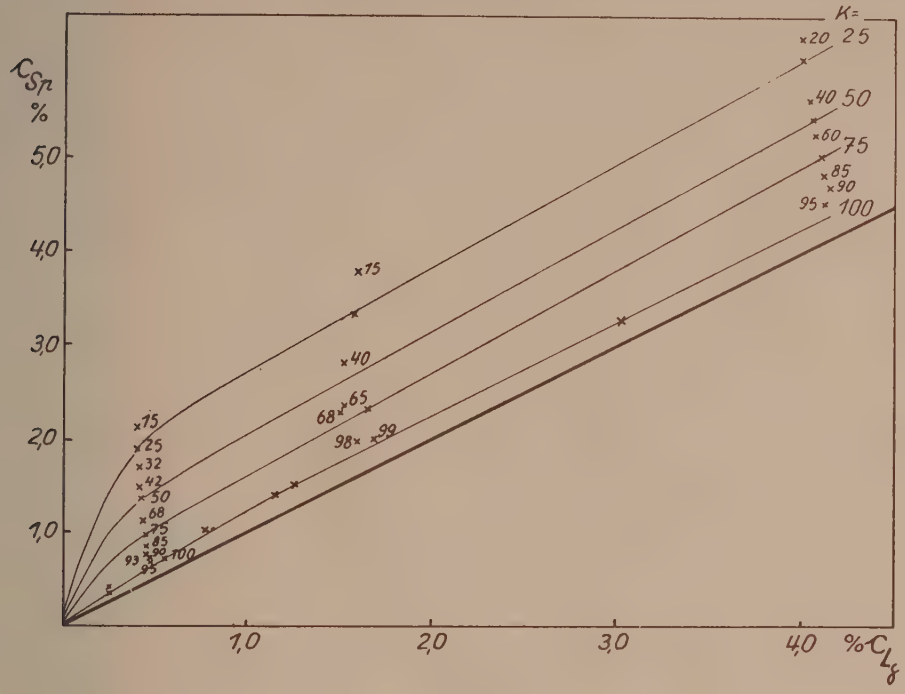


Fig. 18

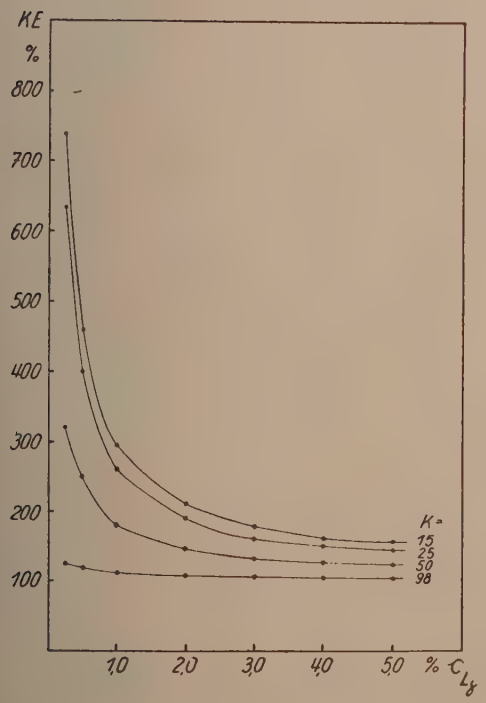


Fig. 19

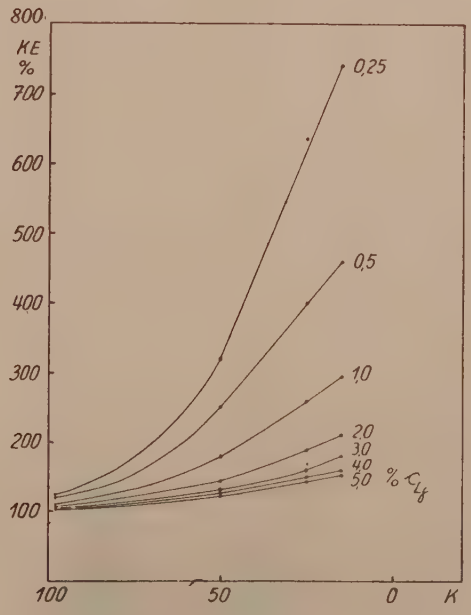


Fig. 20

ausgenützt, wenn man den Konzentrierungseffekt betrachtet. Es gibt also eine adsorptive Anreicherung bis zu dem Punkte, an dem $c_{Lg} = (c_{Sp})_{opt.\,ads.}$ ist. Von da ab kann entweder Verkleinerung oder Konstanz des Konzentrierungseffektes eintreten, d. h. c_{Sp} kann auch bei Zunahme von c_{Lg} konstant bleiben, wie es der gepunktete Ast *a* in Fig. 21 zeigt. Oder aber c_{Sp} kann der c_{Lg} proportional zunehmen, wie es Ast *b* zeigt. Welches von beiden eintritt, wird bei den verschiedenen spumogenen Substanzen von verschiedenen Kräften abhängen (Vernetzungs-, Assoziations-, Intermolekularkräfte).

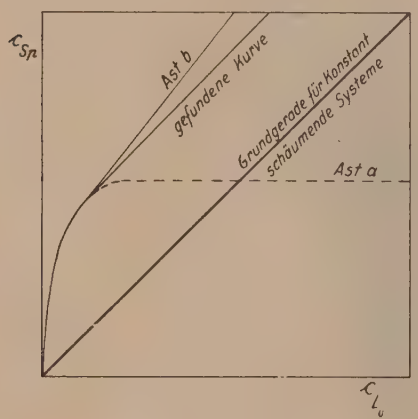


Fig. 21

16. Lamellendicke. Das Volumen der Zwickellösung war als Funktion der Blasengröße definiert worden; siehe Abschnitt 6. Durch Konstanthalten der Blasengröße bei allen Konzentrationen wurde auch immer mit gleichen Zwickelmengen gearbeitet. Es konnte nun beobachtet werden, daß aus konzentrierteren Ausgangslösungen feuchtere Schäume erhalten werden als aus verdünnten. Die Schaumfeuchtigkeit (SF) ist die Zahl, die angibt, wieviel ccm Spumat in 100 ccm Schaum enthalten sind ($100 - SF$), ergibt also die Raumerfüllung (RE) der Luftblasen in dem Schaum. RE beträgt für hexagonaldichteste und kubisch-flächenzentrierte Kugelpackung — unabhängig von dem Radius der Kugeln, aber bei untereinander gleichgroßen Kugeln — 74,04 Proz. (16). Gefunden wurde für den feinblasigen Schaum der Fritte für RE bei 1proz. Spumat: 93 Proz. Bei Verwendung der Lochplatte, die also völlig gleich große Blasen liefert, betrug RE bei einem Blasendurchmesser (ϱ) von 3,5 mm für ein 1proz. Spumat: 99,948 Proz., für ein 6proz. Spumat: 99,913 Proz.

Weitere Zahlen über die Abhängigkeit der Schaumfeuchtigkeit (SF) von der Konzentration des Spumates (c_{Sp}) gibt Tabelle XXI. Aus Fig. 22 sieht man, daß zwischen c_{Sp} und SF eine weitgehend lineare Beziehung in dem untersuchten Konzentrationsgebiet von $c_{Sp} = 1$ bis 6 Proz. besteht.

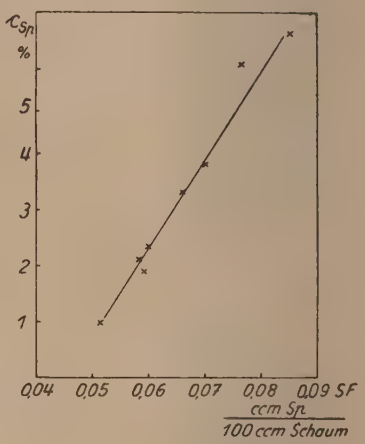


Fig. 22

Aus dem Abweichen der gefundenen RE-Werte von 74 Proz. ist ersichtlich, daß die Gasinhalte der Blasen bei dieser Blasengröße keine Kugelgestalt haben können. Je kleiner der Blasendurchmesser (ϱ) jedoch wird, um so größer wird auch die Schaumfeuchtigkeit (SF), um so kleiner die Raumerfüllung (RE). Bei ganz kleinen Blasen beobachtet man, wie Fig. 7a (Teil I) schematisch andeutet, zwischen den Luftkugeln erstaunlich große Zwischenräume, obgleich die Kugeln ihre Lagerung nicht freiwillig, z. B. durch Aufrahmen wesentlich ändern. Je kleiner die Kugeln werden, um so ausgesprochener ist diese Erscheinung. Bei Kugeln von einigen Zehntelmillimetern ergaben sich Zwischenräume von einem mehrfachen des Kugeldurchmessers. Mit der Abnahme der Größe dieser Luftkugeln steigt die Lebenszeit (τ) dieser Blasen, die schließlich so groß wird, daß das „freiwillige" Platzen eines derartigen Schaumes praktisch nicht mehr abgewartet werden kann. Erzeugt man größere Blasen, so behalten sie beim Aufrahmen nicht mehr die Kugelform, sondern nähern sich den in Fig. 7d gezeigten Polyederformen.

In einer späteren Arbeit soll die Abhängigkeit der Schaumfeuchtigkeit (SF) von der Blasengröße (ϱ) eingehender untersucht werden.

Die Abhängigkeit der Schaumfeuchtigkeit (SF) von der Konzentration des Spumates (c_{Sp})

Tabelle XXI. $\Delta p = 300$ mm H_2O; also $v_L = 710$ ccm Luft/min.

Nr.	t [Min.]	K	Vol.$_{Schaum}$ [ccm] $t \cdot 710 \cdot \frac{K}{100}$	Vol.$_{Sp}$ [ccm]	SF $\left[\frac{\text{ccm Spumat}}{\text{100 ccm Schaum}}\right]$ $\frac{\text{Vol.}_{Sp} \cdot 100}{\text{Vol.}_{Schaum}}$	c_{Sp} [Proz.]
1	10	40	2840	2,18	0,0767	5,62
2	35	22,5	5230	3,30	0,0848	6,15
3	7	75	3730	2,20	0,0600	2,33
4	24	22	3735	2,50	0,0660	3,35
5	41	15	4350	2,90	0,0669	3,80
6	15	76,5	8125	4,22	0,0519	0,99
7	15	25	2660	1,57	0,0590	1,90
8	24	15	2550	1,47	0,0577	2,11

zeigen Tabelle XXI und Fig. 22. Je konzentrierter das Spumat wird, desto feuchter wird auch der Schaum.

Schließlich hängt die Schaumfeuchtigkeit (SF) noch von der Höhe (h_{zapf}) ab, in der der Schaum entnommen wird, d. h. von der Rücklaufzeit.

Die Oberfläche der in 100 ccm Schaum enthaltenen Blasen kann man als zwischen den Werten liegend berechnen, die man bei Annahme dichtester Kugelpackung und dichtester Würfelpackung erhält.

Bei Annahme starrer Kugeln ist:

$$Z = \frac{V \cdot RE}{v \cdot 100},$$

$$O = Z \cdot o.$$

Z = Zahl der Blasen; V = betrachtetes Gesamtvolumen; v = Volumen einer Blase; RE = Raumerfüllung in Prozent; O = Gesamtoberfläche aller Blasen; o = Oberfläche einer Blase.

Wenn also: $V = 100$ ccm, $v = {}^4/_3 \pi r^3$, $RE = 74{,}04$ Proz., $o = 4 \pi r^2$ und $r = {}^1/_2 \varrho = 0{,}175$ cm (beobachtete Werte) ist, dann ist:

$$O = \frac{3 \cdot 100 \cdot 0{,}7405}{0{,}175} = 1270 \text{ cm}^2.$$

Bei Annahme starrer Würfel ist:

$$Z' = \frac{V \cdot RE'}{v' \cdot 100}.$$

Da $RE' = 100$ Proz. ist, folgt:

$$O' = Z' \cdot o' = \frac{V \cdot 6 \cdot (2r)^2}{(2r)^3} = \frac{100 \cdot 6}{0{,}35} = 1714 \text{ cm}^2.$$

Es wurde im folgenden mit einem mittleren Wert von 1500 qcm Oberfläche bei einem Blasendurchmesser von 3,5 mm für 100 ccm Schaum gerechnet.

Dividiert man den SF-Wert, der das in 100 ccm Schaum enthaltene Volumen der Wände einschließlich der Zwickel darstellt, durch die Gesamtoberfläche (also 1500 qcm) des Schaumes, so erhält man einen Wert für die Stärke der Wände (d), der allerdings wegen der mitgerechneten Zwickel bestimmt zu groß ist. Es ergibt sich z. B. bei 1proz. Spumat: $d = 0{,}347\,\mu$, bei 6proz. Spumat: $d = 0{,}680\,\mu$. Die Zunahme der berechneten d-Werte mit der Konzentration dürfte bei diesen von der Kugelform abweichenden Blasen zum größeren Teil der Zunahme der Wandstärken zuzuschreiben sein, nicht so sehr den Zwikkeln, da die Blasendurchmesser trotz Variation der Konzentration konstant bleiben, wie in Abschnitt 10 gezeigt wurde.

Die Zunahme der Dicke der Blasenlamelle mit steigender Konzentration kann man verstehen, wenn man eine Erhöhung der intermolekularen Kräfte zwischen den Farbstoffteilchen bei steigender Konzentration annimmt, was bekanntlich eine namentlich bei Farbstoffen sehr plausible Annahme ist (Konzentrationsvariabilität). Wäre die Dicke der Blasenlamelle unabhängig von der Konzentration des Spumates, so sollte die beobachtete Kurve der Funktion: c_{Sp}/c_{Lg} (Fig. 18) wie eine normale Adsorptionskurve verlaufen, also entsprechend Ast a in Fig. 21. Der Verlauf der tatsächlichen, experimentellen Kurve zeigt, daß die Heranziehung der einfachen Vorstellung, daß jede Blase nur als monomolekulare Adsorptionsfläche wirkt, für die gewohnte Berechnungsweise zu einfach ist.

17. Blasenlebensdauer als Funktion der Konzentration und des Blasendurchmessers. Die Höhe der Schaumsäule (h_{dyn}) ist offensichtlich abhängig von dem Radius des Schäumrohres, der Luftgeschwindigkeit und der Blasenlebensdauer. Da mit dem gleichen Schäumrohr und konstanter Luftströmungsgeschwindigkeit (v_L) gearbeitet wurde, kann man in den Tabellen XXII und XXIII sowie in den Fig. 23 und

Tabelle XXII.
const.: v_L ($\Delta p = 8$ mm H_2O); T (20° C).

c_{Lg} Proz.	h_{dyn} mm	c_{Lg} Proz.	h_{dyn} mm
8	50	0,1	15
3	40	0,03	10
1,1	35	0,02	9
0,3	20	0,003	4

24 h_{dyn} als Maß für τ ansehen. Unter anderem wird τ von der Lamellendicke (die nach Abschnitt 16 proportional der Konzentration und symbat mit der vergangenen Rücklaufzeit verläuft) und von ϱ beeinflußt. Mit der Zunahme der Konzentration der Lösung (c_{Lg}) findet ein Ansteigen der h_{dyn} statt; Fig. 23. Dieser Anstieg ist wahrscheinlich auf die wachsende Ordnung in der Lamelle und ihre zunehmende Wandstärke zurückzuführen.

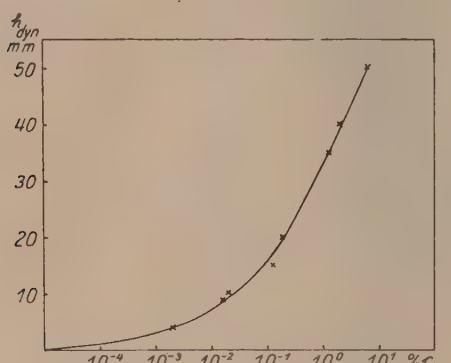


Fig. 23

Tabelle XXIII und Fig. 24 zeigen, daß bei größerer Luftströmungsgeschwindigkeit (v_L) die Höhe des dynamischen Schaumgleichgewichtes (h_{dyn}) nicht proportional der Luftgeschwindigkeit (v_L) zunimmt, wie es sein müßte, wenn Blasen gleicher Größe nur in größerer Zahl entstünden. Wie oben schon gezeigt wurde (vgl. Abschnitt 10), wird aber der Blasendurchmesser (ϱ) bei großer

Tabelle XXIII.

Δp in mm (v_L)	h_{dyn} in mm	Δp in mm (v_L)	h_{dyn} in mm
$c = \sim 3$ Proz.		$c = < 1$ Proz.	
20	35	100	75
50	70	200	120
100	120	275	135
190	150		
300	165—180		

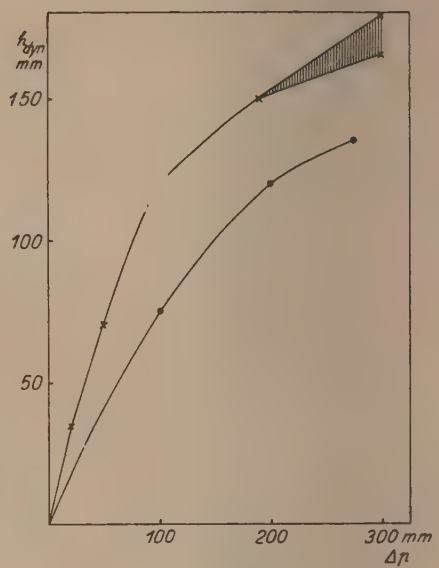


Fig. 24

Luftgeschwindigkeit stark vergrößert. Die größeren Blasen sind unter gleichen Bedingungen (Berührungszeiten) instabiler als die kleineren; daher das Abweichen dieser Kurve von der Linearität.

18. Schäumvermögen als Funktion der Neutralsalzkonzentration, Vorbehandlung und des p_H. Die Erfahrung bei der Reinigung des Farbstoffes (Abschnitt 2) und die Beobachtung, daß die Höhe des dynamischen Schaumgleichgewichtes bei den einzelnen Meßreihen stark schwankte, ließ eingehendere Untersuchungen über das Schäumvermögen der sorgfältig gereinigten Substanz als notwendig erscheinen.

Die Analyse ergab, daß der Farbstoff (das theoretische Molekulargewicht des Patentblaues beträgt 560 [nach Biltz (13) = 579 bzw. 703]) 45 Proz. Na_2SO_4 enthielt, dagegen kein K, NH_4, Mg, Erdalkalien, keine in alkalischer oder saurer Lösung durch H_2S fällbaren Kationen, auch keine Metalle der HCl-Gruppe, ferner kein Cl, NO_2, NO_3.

Die Reinigung erfolgte zunächst mit 50proz. Alkohol, dann mit 96proz. und schließlich mit 99,7proz. Alkohol. Das endgültig benutzte Präparat wurde aus 96proz. und darauf zweimal aus 99,7proz. Alkohol umkristallisiert.

Das Schäumvermögen von 0,1- und 1proz. Lösungen dieses gereinigten Farbstoffes war praktisch gleich Null, eine für die Eindeutigkeit und Definiertheit der voranstehenden Beobachtungen und Messungen offenbar sehr be-

denklich erscheinende Tatsache. Der Befund legt die Frage nahe, ob das Schäumvermögen im vorliegenden Falle überhaupt auf den Farbstoff selbst zurückgeführt werden kann, oder ob die ganze voranstehend geschilderte Untersuchung auf „Verunreinigungen" beruht.

Es bestand also die Aufgabe, festzustellen, ob der chemisch reine Farbstoff sein Schäumvermögen wieder erlangt, wenn man ihm bekannte Verunreinigungen zusetzt, bzw. wenn man seinen Lösungszustand in dem Sinne beeinflußt, wie er in den Lösungen des technischen Farbstoffes vorliegt. Es bestand mit anderen Worten die Aufgabe, das durch die Reinigung verlorengegangene Schäumvermögen synthetisch wieder aufzubauen.

Diese Aufgabe konnte nicht nur gelöst werden, sondern es konnten darüber hinaus Lösungen hergestellt werden, deren Schäumvermögen weit hinausging über dasjenige der technischen Lösungen.

Im einzelnen wurde so vorgegangen. Daß kolloidchemische und kapillarchemische Erscheinungen wie das Schäumen ganz wesentlich von dem Lösungszustand spumogener Substanzen beeinflußt werden, ist bekannt. Man denke an den Einfluß des p_H beim Schäumen von Humussäure und Na-Humat (1), S. 44, von Seifenlösungen, von Gelatine (8), S. 81 oder auch von Bier (17). Neben Änderungen des p_H beeinflußt natürlich auch Neutralsalz den Lösungszustand von Farbstoffen, z. B. im Sinne einer Teilchenvergrößerung. Auch Alterung, namentlich bei tiefer Temperatur, Eindampfen bis zur Trockene usw. beeinflussen nach vielfältigen kolloidchemischen Erfahrungen den Lösungszustand von derartig vorbehandelten Systemen. Es war daher von vornherein wahrscheinlich, daß auch das Schäumvermögen des Patentblaues eine Funktion seines Lösungszustandes sein würde.

Beim Umkristallisieren des Farbstoffes aus 50proz. Alkohol hatte das Schäumvermögen stark nachgelassen (vgl. Abschnitt 2). Beim Herauslösen und Umkristallisieren des Farbstoffes aus absolutem Alkohol verschwand es fast ganz. Nach dreimaligem Umkristallisieren konnten die alkoholfreien wässerigen Lösungen praktisch nicht mehr zum Schäumen gebracht werden. Nun wurde zu den nicht schäumenden Lösungen KCl, später Na_2SO_4 zugesetzt. Dabei stieg h_{dyn} wieder an (h_{dyn} der reinen Lösung = weniger als eine Schicht Blasen; h_{dyn} der mit KCl versetzten Lösung = 11 mm; h_{dyn} der gleichkonzentrierten Lösung des käuflichen Präparates = 19 mm). Es wurde ein Schäumungsoptimum bei mittlerer Salzkonzentration gefunden. Die Schäumfähigkeit des technischen Produktes wurde jedoch auf diese Weise nie ganz erreicht. Alle diese Untersuchungen wurden in mehrfach ausgekochten Reagenzgläsern mit 1proz. oder 0,1proz. Lösungen ausgeführt.

Es wurde nun eine Lösung in Eis gestellt und nach acht Tagen mit einer bei 20° aufbewahrten verglichen. Es ergab sich bei der bei 0° aufbewahrten Lösung ein h_{dyn} von 3 mm gegenüber einer gleichaltrigen, bei Zimmertemperatur aufbewahrten Lösung, die $h_{dyn} = 0$ zeigte. Dann wurden Proben der Lösung des reinen Farbstoffes mit der aus der Analyse berechneten Menge Na_2SO_4 versetzt und langsam eingedampft. Nach Lösen des fest gewonnenen „synthetischen" technischen Farbstoffes in Wasser wurde gefunden, daß regelmäßig die Proben aus der einen Porzellanschale stark schäumten, während bei Verwendung einer anderen Porzellanschale nur ein geringer Anstieg zu verzeichnen war (h_{dyn} der reinen Lösung = 0,5 mm; h_{dyn} aus Schale A = 40 mm; h_{dyn} aus Schale B = 3 mm). Gab man zur Lösung aus der Schale B jedoch einen Tropfen äußerst verdünnte ($\sim 1/100$ n) KOH, dann stieg h_{dyn} auf 50 mm an. Auch das h_{dyn} des käuflichen Farbstoffes konnte durch Zugabe von zwei Tropfen KOH von 19 mm auf 27 mm gebracht werden. Damit war festgestellt, daß auch bei diesem System eine p_H-Funktion vorliegt.

Es wurde darauf untersucht, wie das h_{dyn} der reinen Lösung mit KOH- bzw. HCl-Zugabe verändert wird. Die erzielten h_{dyn}-Werte waren aber nie größer als einige mm. Darauf wurde Eindampfen und KOH-Zugabe verbunden. Es ergab sich: a) statt h_{dyn} der reinen Lösung nach Eindampfen = 3 mm, nach Versetzen mit 1 Tropfen KOH: $h_{dyn} = 9$ mm; b) h_{dyn} der mit einem Tropfen KOH eingedampften Lösung = 27 mm. Damit war die maximale Höhe des käuflichen Präparates erreicht, ohne daß Neutralsalz zugesetzt worden war. Spuren von Salz waren jedoch durch die Neutralisation des durch den absoluten Alkohol ganz schwach sauer gewordenen Farbstoffes mit der KOH entstanden. Wurde zu der Lösung b) noch etwas Salz zugegeben, so stieg h_{dyn} in der Tat auf 33 mm. Noch höhere h_{dyn}-Werte ließen sich durch folgende Maßnahmen erreichen: Eindampfen der reinen Lösung, darauf Zusatz von KOH, darauf Zusatz von Na_2SO_4. Es ergaben sich h_{dyn}-Werte bis zu 120 mm. Weitere Einzelheiten zeigt Tabelle XXIV.

Allgemein ist hierzu noch zu bemerken, daß die Anwendung der drei erwähnten Maßnahmen einzeln nur in geringem Maße zur Wiederherstellung des bei der Reinigung verlorengegangenen

Tabelle XXIV. const.: v_L, T.

Nr.	c_{Lg} Proz.	h_{dyn} mm	α, β oder γ*)	h_{dyn} mm	α, β oder γ	h_{dyn} mm	α, β oder γ	h_{dyn} mm
	reinst							
1	0,1	1/3 Schicht	α	1/2 Schicht				
2	1,0	1/2 Schicht	α	3/4 Schicht				
3	0,1	1/3 Schicht	β	3 mm				
4	0,1	1/3 Schicht	γ	> 1 Schicht				
5	1,0	2—3 Blasen	γ'	1/2 Reihe				
6	0,1	1/3 Schicht	γ	> 1 Schicht	β	9 mm		
7	0,1	1/3 Schicht	β	3 mm	γ	27 mm		
8	0,1	1/3 Schicht	γ	> 1 Schicht	α	5 mm		
9	1,0	1/2 Schicht	α	3/4 Schicht	γ	1 Schicht		
10	0,1	1/3 Schicht	β	3 mm	α	5 mm		
11	0,1	1/3 Schicht	α	1/2 Schicht	β	4,5 mm		
12	0,1	1/3 Schicht	γ	> 1 Schicht	β	9 mm	α	42 mm
13	0,1	1/3 Schicht	γ	> 1 Schicht	α	8,5 mm	α	119 mm**)
14	0,1	1/3 Schicht	β	3 mm	γ	27 mm	α	33 mm
15	1,0	1/2 Schicht	α	3/4 Schicht	γ	1 Schicht	β	40—120 mm
16	0,1	1/3 Schicht	β	> 1 Schicht	α	4,5 mm	γ	45 mm
	techn.							
17	0,25	19 mm	2 β	27 mm				

*) α bedeutet: Zugabe von 0,030 ccm 10proz. Na_2SO_4-Lösung,
β bedeutet: Zugabe von 1 Tropfen $\sim \frac{n}{100}$ KOH-Lösung,
γ bedeutet: Eindampfen,
γ' bedeutet: 8 Tage in Eis stellen;
**) Grenze, oberhalb der zuerst Platzen kleiner Blasen auftritt.

Schäumvermögens führen. Neutralsalzzugabe, Eindampfen und p_H-Änderung jeweils allein angewandt, bewirken nur in geringfügigem Maße das Wiederauftreten des Schäumvermögens. Erst die Kombination der Maßnahmen ergibt nicht nur Wiederherstellung, sondern Vervielfachung des ursprünglichen Schäumvermögens des technischen Farbstoffes.

An diesen Lösungen mit übersteigertem Schäumvermögen konnte sehr schön die Existenz eines dynamischen Schaumgleichgewichtes beobachtet werden. So blieb z. B. in einem Falle die Schaumhöhe nach erfolgter Einstellung, natürlich bei gleichbleibender Luftströmungsgeschwindigkeit, über eine Woche konstant.

Zusammenfassung.

1. Es wurde unter anderem folgendes gefunden:

a) die Temperatur-Funktion der Höhe des dynamischen Schaumgleichgewichtes (h_{dyn}) wurde im Gebiet von 0 bis 90° aufgenommen;

b) der Blasendurchmesser (ϱ) ist unabhängig von der Konzentration der zu zerschäumenden Lösung (c_{Lg});

c) als Funktion der Luftströmungsgeschwindigkeit (v_L) ist der Blasendurchmesser (ϱ) im Gebiete kleiner Luftgeschwindigkeiten zunächst konstant, steigt dann aber von einer bestimmten Geschwindigkeit an mit letzterer, und zwar linear;

d) die Zahl der pro Minute entstehenden Blasen (Z_{Bl}/min) steigt zunächst mit der Luftströmungsgeschwindigkeit linear an, erreicht dann ein Maximum und nimmt bei weiterer Steigerung der Luftgeschwindigkeit wieder ab, und zwar gerade bei der Geschwindigkeit, bei der nach Punkt c) die Blasengröße (ϱ) zu wachsen beginnt;

e) für das Einstellen der Zapfhöhe wurde das Konzentrationsgefälle im Schäumrohr festgestellt und berücksichtigt;

f) es wurden die zeitlichen Bedingungen bis zur Einstellung des dynamischen Schaumgleichgewichtes festgestellt;

g) der große Unterschied zwischen kontinuierlichem und diskontinuierlichem Schäumen wird herausgearbeitet; die größten Konzentrierungseffekte (KE) werden bei kleinsten Kontinuitätsgraden (K) erzielt, also bei maximaler Diskontinuität des Schäumens.

h) die Funktion zwischen der Konzentration des Spumates (c_{Sp}) und der Konzentration der Lösung (c_{Lg}) ergibt sich als eine zur c_{Lg}-Achse gekrümmte, bald annähernd linear ansteigende Kurve; es wurde eine systematische Kurvenschar

dieser Funktion zwischen den Kontinuitätsgraden 25 bis 100 aufgenommen;

i) der Konzentrierungseffekt (KE) zeigt einen steilen Abfall mit zunehmender Konzentration der Lösung (c_{Lg}) und einen Anstieg mit abfallendem Kontinuitätsgrad (K);

j) die Schaumfeuchtigkeit (SF) steigt linear mit der Konzentration des Spumates (c_{Sp}) und gleichzeitig auch die berechnete Lamellendicke;

k) die Höhe des dynamischen Schaumgleichgewichtes (h_{dyn}) nimmt zunächst schnell, dann zunehmend langsamer zu mit der Luftströmungsgeschwindigkeit (v_L); sie nimmt ebenfalls zu mit steigender Konzentration der Lösung (c_{Lg}).

2. Die sorgfältige Reinigung des salzhaltigen technischen Farbstoffes zeigte, daß der salzfreie Farbstoff überhaupt kein Schäumvermögen aufweist. Durch systematische Anwendung und Kombination von Maßnahmen wie Salzzusatz, Einstellung des p_H, Alterung bei niedriger Temperatur und Eindampfen konnte nicht nur das ursprüngliche Schäumvermögen wiederhergestellt, sondern auf ein Vielfaches gesteigert werden. Das Schäumvermögen dieses Farbstoffes ist also nicht allein eine Funktion der chemischen Konstitution, sondern wesentlich eine Funktion des Lösungszustandes des Farbstoffes.

* * *

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung und unter persönlicher Leitung von Prof. Ostwald ausgeführt, dem ich für beides herzlich danke.

Ebenso schulde ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft Dank für die Zurverfügungstellung von Apparaten.

Schrifttum.

14. „Koagulation" bei Schäumen; Wo. Ostwald und A. Siehr, Kolloid-Z. **76**, 42 (1936).
15. Obschon W. Mischke die Absorptions- und Eichkurven von Patentblaulösungen gemessen hatte, wurden diese Messungen wiederholt mit praktisch gleichen Ergebnissen.
16. H. Remy, Lehrbuch der anorganischen Chemie, Bd. I, 2. Auflage (Leipzig 1939), 239.
17. G. Krauss und F. Harreis, Wschr. Brauerei **1940**, Nr. 1, 2, 3 und 6.

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Leipzig.

Diffusion von Wasser in Isolatoren als Ursache für elektrische Ströme.[1])

Zur Diffusion von Gasen durch hochpolymere Stoffe, III.

Von Chr. Fischer und F. Horst Müller (Leipzig).

(Eingegangen am 31. Juli 1942)

Bewegen sich durch eine isolierende Flüssigkeit Teilchen einer ebenfalls isolierenden Substanz, deren Dielektrizitätskonstante sich von der der Flüssigkeit unterscheidet, so beobachtet man bei geeigneter Versuchsanordnung elektrische Ströme. Dieser Effekt ist so stark, daß er sich beispielsweise bei in Wasser fallenden Glaskugeln mit einem normalen Galvanometer demonstrieren läßt[2]). Er wird verursacht durch die elektrischen Doppelschichten, die sich an den Grenzflächen der beiden Medien ausbilden. Man kann nun die Frage aufwerfen, inwieweit elektrische Erscheinungen auch dann noch auftreten, wenn die wandernden Teilchen immer weiter verkleinert werden und schließlich nur die Größenordnung einzelner Moleküle besitzen. Man sollte vermuten, daß sie in diesem Falle, da die Voraussetzungen zur Ausbildung einer Doppelschicht nicht mehr gegeben sind, entfallen[3]). Es schien uns interessant, diesen Vorgang experimentell nachzuprüfen. Das Problem war also, können diffundierende Moleküle ebenfalls noch eine gewisse elek-

[1]) Ausführliche Mitteilung über das in der Notiz in den Naturwiss. **30**, 604 (1942) Gebrachte.

[2]) Vgl. etwa: R. W. Pohl, Einführung in die Elektrizitätslehre (Berlin 1940), 214. Hierzu: Grimsehl-Tomaschek, Lehrbuch der Physik **2**, 100; B. G. Teubner (Leipzig 1940); A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik (Leipzig 1932), 560ff.

[3]) Bekanntlich gibt staubhaltige Luft oder Wasserdampf, das heißt feuchte Luft mit Tröpfchen beim Aufprallen oder beim Durchströmen einer Düse erhebliche Ladungen. Für staubfreie Luft ist ein solcher Effekt mit empfindlichen Mitteln noch nicht nachgewiesen. Er muß also viele Größenordnungen geringer sein, gerade so wie der hier erwartete im Vergleich zum gewöhnlichen Strömungsstrom. Der eine von uns (Fischer) konnte dagegen bei einer geringfügigen Undichtigkeit in dem evakuierten Aufsatz des auch zu den hier besprochenen Versuchen verwendeten Elektrometers Ströme feststellen, die eigentlich kaum — bei der geringen in Frage kommenden Porengröße — vom mitgeführten Staub herrühren könnten. Der Fall wird noch nachgeprüft.

trische Ladung mitschleppen und wenn ja, in welchem Umfange ist dies der Fall.

Bei einzelnen Molekülen läßt sich infolge der Heftigkeit der Molekularbewegung der obenerwähnte Fallversuch nicht einfach nachbilden. Statt dessen wird man ein im statistischen Mittel in einer Richtung erfolgendes Wandern der Moleküle durch ein Konzentrationsgefälle anwenden, d. h. eben den Vorgang der Diffusion ausnutzen. Prinzipiell wäre als Versuchsanordnung das Eindiffundieren einer Flüssigkeit in eine andere anwendbar. Um jedoch zu apparativ leichter beherrschbaren Verhältnissen zu gelangen, wurde der Vorgang der Diffusion eines Gases (bzw. einer Flüssigkeit) durch eine feste isolierende Substanz gewählt. Als solchen muß man die Diffusion in gewissen Kunststoffen bzw. die Permeation durch Kunststoffolien betrachten[4]). Wir wählten drei Fälle aus, die aus vorangehenden Untersuchungen des einen von uns genau bekannt waren, nämlich die Permeation von Wasserdampf durch Polystyrol, Polyvinylchlorid und Zellulosetriazetat[5]). Zum Nachweis etwaiger elektrischer Ströme diente ein in seiner Empfindlichkeit außerordentlich gutes und zudem zuverlässig und bequem bedienbares Hoffmannsches Duantenelektrometer[6]), das von vorangegangenen Messungen hier zur Verfügung stand[7]). Seine maximale Ladungsempfindlichkeit ließ sich bis zu $1{,}6 \cdot 10^{-16}$ Coulomb oder etwa 1000 Elementarquanten treiben. Die Anordnung war die folgende:

Auf den evakuierbaren Anschlußstutzen wurde die Einspanndose für die Folie aufgesetzt (siehe Fig. 1). Unterhalb der Folie konnte der diffundierte Wasserdampf mit einer gut saugenden Pumpe zu einem guten Vakuum[8]) weggepumpt werden. Die Oberseite der Folie konnte entweder ebenfalls evakuiert oder aber mit Wasserdampf von bestimmtem Dampfdruck in Berührung gebracht werden. Die mit dem Wasser evtl. mitgeschleppten Ladungen wurden auf der Unterseite der Folie durch ein federnd anliegendes Kupferdrahtnetz von etwa 2 cm Durchmesser

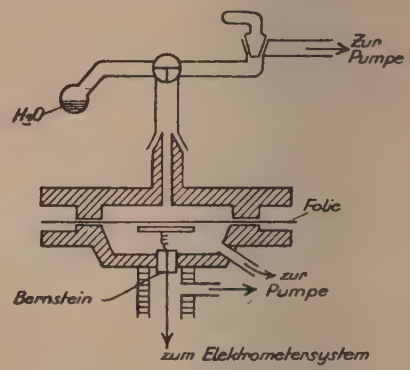


Fig. 1. Schematische Darstellung der auf das Elektrometer aufgesetzten Diffusionsapparatur.

abgenommen und dem Elektrometersystem zugeführt[9]). Alle anderen Teile der Anordnung außer diesem Netz waren mit Erde verbunden. Insbesondere wurden nirgends sonst irgendwelche Hilfsspannungen (außer an die Duanten des Elektrometers) angelegt.

Da die Unterseite der Folie stets unter Vakuum stand, also vollkommen trocken war, herrschte längs der Folie zwischen Auffänger und Filmeinspannung hohe Isolation. Auf der Oberseite der Folie muß man bei Befeuchtung annehmen, daß eine gewisse Leitfähigkeit des Folienmaterials auftritt, die, wie man aus Messungen an Zellulosefasern beispielsweise weiß, viel größer ist als die Leitfähigkeit im trockenen Zustand[10]). Die Verhältnisse werden jedoch vom Material abhängen.

Die ersten Versuche fanden mit Polystyrolfolien in Form von Styroflex[11]) statt. Es zeigte sich, daß unter Beachtung der üblichen Vorsichtsmaßregeln beim elektrometrischen Arbeiten in dem Augenblick, in dem die Diffusion durch Zulassen von Wasserdampf an der Oberseite der Folie eingeleitet wurde, elektrische Ströme auftraten. Diese Ströme besaßen einen von der Zeit abhängigen Gang. Sie sind in Fig. 2 für Polystyrol dargestellt. Zunächst stieg der beobacht-

[4]) R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc. **35**, 628, 644 (1939); **36**, 644 (1940); F. H. Müller, Kolloid-Z. **100**, 355 (1942).

[5]) F. H. Müller, loc. cit.

[6]) Zum Beispiel G. Hoffmann, Ann. Physik **42**, 1196 (1913); **52**, 665 (1917).

[7]) Chr. Fischer, Physik. Z. **43** (1942), im Erscheinen (D 15).

[8]) Im allgemeinen besser als 0,1 torr. (1 torr. = 1 mm Hg).

[9]) Diese Stromabnahme soll bei Weiterführung der Versuche verbessert, etwa durch eine teilweise metallische Bestäubung der Folie ersetzt werden.

[10]) Für Baumwolle z. B. variiert der Wert des spezifischen Widerstandes von trockenem zu feuchtem Zustand um 11 Zehnerpotenzen, für Wolle (Keratin) um vier. Entsprechende Messungen an dem hier verwendeten Material sind geplant.

[11]) Hersteller: Norddeutsche Seekabelwerke Nordenham. Das Styroflex wurde uns, ebenso wie die außerdem verwendeten Polyvinylchlorid- und Zellulosetriazetatfolien, in Form von Vinifol, bzw. Triafol N, die die I. G. Farben A. G., Wolfen, herstellt, von den Firmen freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten.

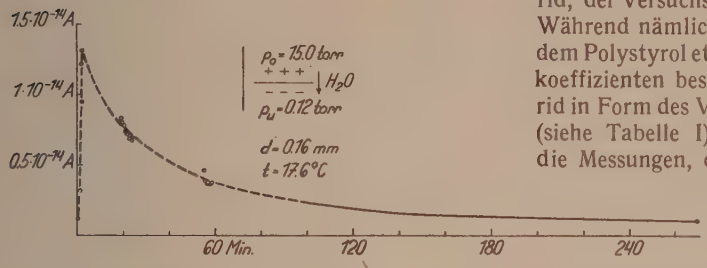


Fig. 2. Abhängigkeit des beobachteten Stromes von der Zeit für Polystyrol (Styroflex).

bare Stromwert in relativ kurzer Zeit steil an, um dann langsam wieder abzuklingen. Während der Phase des Anstiegs ließ sich durch Wegpumpen des Wasserdampfes von der Oberseite der Wert des Stromes verkleinern. Ein neues Zulassen von Wasserdampf führte dann erneut zu einem ansteigenden Verlauf. Nach Überschreiten des Maximums dagegen konnte durch Abpumpen und erneutes Zulassen kein wesentlicher Effekt mehr erzeugt werden.

Der Ersatz des Polystyrols durch Zellulosetriazetat ergab grundsätzlich einen ähnlichen zeitlichen Verlauf (Fig. 3). Allerdings waren die

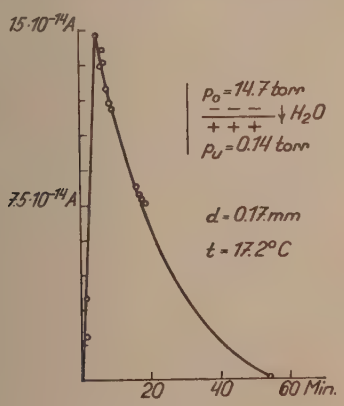


Fig. 3. Dasselbe für Triazetat (Triafol N).

Ströme viel größer. Der Anstieg zum Maximum erfolgte steiler, obwohl dieses erst zu einem späteren Zeitpunkt erreicht wurde. Dafür war es jedoch etwa zehnmal größer. Das Abklingen zum Nullwert beim Triazetat ging ebenfalls rascher vor sich, so daß nahezu der Wert 0 schon nach einer Stunde erreicht war, während er sich beim Polystyrol nach 5 Stunden noch nicht eingestellt hatte. Aus dem Gang dieser Versuche war zu vermuten, daß bei dem dritten Material, dem Polyvinylchlorid, der Versuchsablauf etwas anders sein sollte: Während nämlich das Triazetat einen gegenüber dem Polystyrol etwa 35 mal größeren Permeationskoeffizienten besitzt, ist der vom Polyvinylchlorid in Form des Vinifols ungefähr viermal geringer (siehe Tabelle I)[12]). Erwartungsgemäß ergaben die Messungen, daß beim Vinifol das Maximum niedriger als beim Polystyrol lag und insbesondere wesentlich langsamer erreicht wurde (Fig. 4a).

Substanz	Permeationskoeffizienten $\frac{cm^2}{sec}$ für Wasser	Anlaufzeiten τ errechnet in Sek.	Anlaufzeiten τ aus Permeationsmessungen geschätzt
Polystyrol	$8 \cdot 10^{-6}$	2,8	Minuten
Zellulosetriazetat	$290 \cdot 10^{-6}$	0,8	einige Sek.
Polyvinylchlorid	$2 \cdot 10^{-6}$	110	Stunden

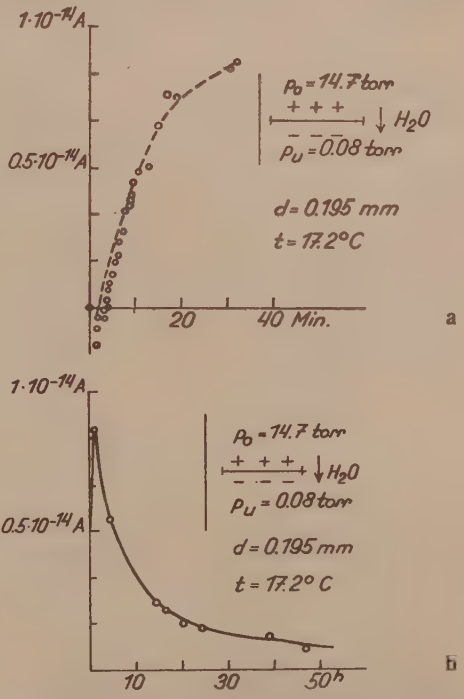


Fig. 4. Dasselbe für Polyvinylchlorid (Vinifol). a) Gleiche Abszisse wie bei Fig. 2 und 3. b) Abszissenmaßstab stark verkleinert.

[12]) Diese Tatsache bedeutet, daß unter sonst gleichen Umständen 35 mal mehr, bzw. 4 mal weniger Wasser sich bewegt. Offenbar ist der primäre Zusammenhang mit der Menge des wandernden Wassers zu suchen. Deshalb muß auch der Permeationskoeffizient und nicht der Diffusionskoeffizient als Maß verwendet werden.

Der Rückgang der elektrischen Ströme mit der Zeit verlief ebenfalls entsprechend langsamer. Noch nach 50 Stunden war der Vorgang nicht abgeklungen (Fig. 4b).

Die Symbasie der elektrischen Erscheinungen mit dem aus Permeationsversuchen bekannten Verhalten läßt vermuten, daß die Ströme tatsächlich durch den Vorgang der Diffusion der Wassermoleküle durch die (bzw. in den) Foliensubstanzen verursacht werden. Die Höhe der erreichten Maxima steigen in Übereinstimmung mit der Größe der Permeationskoeffizienten. Umgekehrt sind die Anlaufzeiten bis zur Einstellung des Diffusionsgleichgewichtes um so länger, je geringer der Permeationskoeffizient ist[13]). Diesem genau entsprechend beobachtet man ein um so langsameres Ansteigen der elektrischen Ströme, je größer die Anlaufszeiten. Es war also möglich, aus den Ergebnissen der Versuche mit Polystyrol und Triazetat und der Kenntnis der Permeationskonstanten den Verlauf für das Vinifol vorauszusagen.

Es ist schwer, auf Grund der bisherigen Messungen schon ein endgültiges Urteil über die Entstehung dieser Ströme zu fällem. Doch kann man versuchen, das Grundsätzliche des Kurvenverlaufes zu verstehen. Wie schon besprochen, hängt der anfängliche mehr oder weniger steile Anstieg offenbar mit dem mehr oder weniger raschen Ingangkommen des Diffusionsvorganges zusammen. Das zeitliche Abklingen dagegen läßt sich nur erklären, wenn man annimmt, daß sich nach und nach eine entsprechende kompensierende Raumladung in der Folie ausbildet (schematisch in Fig. 5 dargestellt). Man wird das Auftreten einer solchen Raumladung um so schneller erwarten, je größer die Leitfähigkeit des Materials ist. Danach müßte Triazetat die größte, Vinifol die geringste elektrische Leitfähigkeit aufweisen. Tatsächlich wird dieses Verhalten aus sonstigen Erfahrungen bestätigt. Es ist bekannt, daß durch Reibung — etwa durch ein Abwischen der Folien oder auch nur durch ein Voneinanderabheben — diese Ladungen auftreten, die beim Triazetat relativ schnell verschwinden, beim Polystyrol sich etwas länger halten, beim Polyvinylchlorid dagegen nur mühsam zu beseitigen sind. Zahlenmäßige Werte für die elektrischen Leitfähigkeiten

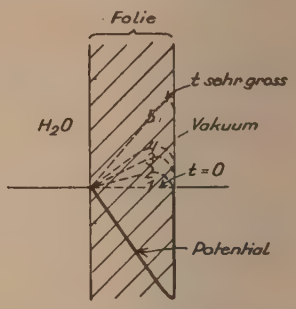


Fig. 5. Schematische Skizze zur Veranschaulichung der entstehenden Raumladungsverhältnisse. Unten: Potential durch Diffusion, oben: Raumladungspotential nach verschiedenen Zeiten ($t = 0$ bis ∞).

liegen unseres Erachtens leider noch nicht vor[14]). Die Annahme einer Raumladungsentstehung regt zu folgendem Versuch an:

Die Folie wird nach Abklingen des durch die Diffusion verursachten elektrischen Stromes herausgenommen und umgedreht. Unmittelbar hierauf wird ein neuer Versuch begonnen. Es zeigte sich hierbei — im Gegensatz zu einem bloßen Unterbrechen und Wiederbeginnen der Diffusion bei nichtgewendeter Folie — daß nunmehr sofort wieder Ströme auftraten von gleichen oder sogar erheblich größeren Werten als beim ersten Versuch. Das bedeutet, daß nunmehr die „mitgewendete" Raumladung den Effekt unterstützt.

Man kann sich noch für die Größenordnung der Ströme im Vergleich zu der diffundierten Wassermenge interessieren. Die pro Wassermolekül transportierte Ladung errechnet sich etwa für den Fall des Polystyrols zu $3 \cdot 10^{-30}$ Coulomb. Eine Elementarladung[15]) wird also von 10^{11} Wassermolekülen mitgeschleppt. Von der gleichen Größenordnung ist etwa die Eigendissoziation von reinstem Wasser[16]), das ja hier — aus Dampf kondensiert — vorliegt. Man könnte daraufhin vermuten, daß das Wasser auch innerhalb dieser Substanzen in geringem Maße dissoziiert ist, und

[13]) Größenordnungsmäßig ist die Anlaufzeit durch $\tau \approx \frac{d^2}{P}$ gegeben, wenn d die Dicke der Folie ist. In Tabelle I wurden für Folien der Dicke $d = 0{,}15$ mm die so geschätzten, sowie die aus Erfahrungen bei Permeationsmessungen gewonnenen Zeiten vergleichsweise eingetragen.

[14]) Vgl. Fußnote 10: Die Frage ist komplizierter, da erstens zwischen Oberflächen- und Volumleitfähigkeit unterschieden werden muß und zweitens beide Größen stark abhängig vom Wassergehalt sein werden, so daß die Leitfähigkeit während des Diffusionsvorganges in der Folie von der Ober- nach der Unterseite ein starkes Gefälle aufweisen wird (Messungen in dieser Hinsicht wurden von uns begonnen).

[15]) Vgl. hierzu: Elementarladung $e = 1{,}60 \cdot 10^{-19}$ Coulomb.

[16]) Die Zahl der dissoziierten Moleküle in reinstem Wasser liegt bei 1 auf 10^{14} für Zimmertemperatur (A. Eucken, loc. cit., S. 378).

die dissoziierten Moleküle infolge der verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeiten der beiden Ionen Anlaß zu den Strömen geben[17]). Bei solchen Verhältnissen dürften analoge Versuche mit nicht oder schwer dissoziierbaren bzw. ionisierbaren Gasen keinerlei elektrische Effekte ergeben[18]). Noch schwieriger ist es vorläufig, die verschiedenen Stromrichtungen bei verschiedenen Materialien zu verstehen. Es wurde festgestellt, daß bei Polystyrol und Polyvinylchlorid die feuchte Seite zum positiven, bei dem Triazetat zum negativen Pol wird. Der Versuch, einen Zusammenhang vielleicht mit der Polarisierbarkeit der Wassermoleküle pro Volumeneinheit im Vergleich zum entsprechenden Wert für das Folienmaterial aufzustellen, verlief negativ[19]).

Obwohl die vorliegenden Versuche noch in mannigfachster Weise erweitert und ergänzt werden sollen und müssen — auch nach dem Umkehreffekt soll gesucht werden[20]) — um zur Deutung der Erscheinung zu gelangen, schien uns sowohl die Ausgeprägtheit der Effekte als auch ihre gute Reproduzierbarkeit diese vorläufige Mitteilung zu rechtfertigen.

[17]) Da der beobachtete Strom gegebenenfalls als Diffusionspotential durch einen Differenzeffekt der Wanderungsgeschwindigkeit der beiden Ionenarten H^+ und OH^- oder H_3O^+ und OH^- zustande kommt, muß man im Folienmaterial eine stärkere Ionisation als im reinen Wasser und sogar eine noch stärkere als 1 auf 10^{11} undissozierte Moleküle annehmen.

[18]) Vgl. hierzu Fußnote 3.

[19]) Es war an eine zunächst schematische Übertragung der Verhältnisse bei Strömungsströmen unter erweiterter versuchsweiser Anwendung der Coehnschen Vorzeichenregel (s. G. Hoffmann, Hdb. der Experimentalphysik **10**, 323, 324) auf einzelne Moleküle gedacht, nach der sich ein Molekül mit kleinem Wert der Polarisierbarkeit, gerechnet pro Volumeneinheit gegenüber einer Umgebung mit größerem Wert, negativ aufladen sollte.

Zusammenfassung.

1. Bei der Diffusion von Wasser in hochpolymeren Substanzen treten elektrische Ströme auf, die sich mit einem hochempfindlichen Elektrometer messen lassen.

2. Diese Ströme zeigen eine gewisse zeitliche Abhängigkeit, einen raschen Anstieg und einen langsamen Abfall.

3. Die Höhe des Maximums und die Geschwindigkeit des Anstiegs und Abfalls hängt mit der Größe der in der Folie wandernden Wassermenge (dem Permeationskoeffizienten) sowie der elektrischen Leitfähigkeit des Materials zusammen.

4. Es wird eine Deutung des beobachteten Effektes als Diffusionspotential versucht.

* * *

Dem Direktor des Physikalischen Institutes der Universität Leipzig, Herrn Prof. Dr. G. Hoffmann, möchten wir für die uns gegebene Möglichkeit zur Durchführung der Versuche sowie für freundlichst gegebene Ratschläge herzlich danken.

[20]) Manche in Hochspannungskabeln nach längerer Betriebszeit beobachtete Wanderung der Tränkung der Kabelhülle könnte hiermit zusammenhängen.

Aus dem Institut für Anorganische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien).

Der disperse Bau der festen Systeme und seine thermodynamische Begründung, X.

Von D. Balarew (Sofia, Bulgarien).)* (Eingegangen am 15. Juni 1942)

Die Reaktion Silberplatte gegen Joddämpfe.

Bearbeitet mit B. Petrow.

Bis jetzt ist der Verlauf der Reaktion Fest-Gas unter Bildung von festen Produkten von G. Tammann[1]) und manchen folgenden Forschern[2]) nur vom klassischen Standpunkt aus untersucht worden, unter der Annahme, daß das Kristallsystem ein ideal gebautes Kristallgitter vorstellt.

Wir haben den Verlauf einer dieser Reaktionen — eines Ag-Plättchens mit J_2-Dämpfen — von den Grundannahmen meiner Theorie ausgehend untersucht.

Über die entsprechend bearbeiteten Ag-Plättchen (Dimensionen 1 mm², Dicke 0,2 mm) in einem Glasrohr leitet man Luft, welche durch eine Lösung von KJ und J_2 hindurchgeht und eine bestimmte Konzentration an J_2-Dämpfen aufweist. Von einer Stelle beobachtete man mit der

*) Deutsch bearbeitet von K. Hoffmann (Leipzig).

[1]) G. Tammann, Z. anorg. allg. Chem. **111**, 78 (1920); **123**, 196 (1922); **136**, 337 (1924); **128**, 179 (1928).

[2]) V. Kohlschütter, Z. Elektrochem. **29**, 570 (1923); P. A. Thiessen und H. Schütze, Z. anorg. allg. Chem. **233**, 35 (1937).

Lupe die Färbung bestimmter Punkte der Ag-Plättchen, die dank der Bildung dünner Schichten von AgJ entstehen.

Man konnte dabei bis zu drei Spektren beobachten.

Aus Gründen der Einfachheit und größerer Sicherheit in den Ergebnissen haben wir als Maß der Reaktionsgeschwindigkeit die Zeit, in der die Dickenzunahme der AgJ-Schicht vom beobachtbaren ersten bis zum zweiten Rot verläuft, angenommen.

1. Einige Versuche haben gezeigt, daß die Konzentration der KCN-Lösung, durch welche man die Ag-Plättchen vor jedem Versuch vorläufig auswäscht, von keiner besonderen Bedeutung für die entsprechende Reaktion des Silbers mit den Joddämpfen ist.

2. Die Reaktion, d. h. die Färbung, beginnt von den Stellen aus, wo die Plättchen abgeschnitten wurden, oder von den Stellen, an denen die Plättchen gebogen wurden, ganz allgemein also von den Stellen, an welchen das Kristallsystem verletzt ist.

3. Falls man ein Plättchen mit einer Glasbürste ankratzt, verläuft die Reaktion auf diesen Plättchen schneller als auf einem unangekratzten Plättchen.

Die verletzten Elementarkriställchen und Verwachsungskonglomerate reagieren als metastabile Gebilde schneller als die unverletzten — an der verletzten Stelle beginnt die Reaktion nach Stößen weniger J_2-Moleküle auf „Ag-Gitteratome", und die so entstehende größere Anzahl von AgJ-Kristallkeimen bzw. von Berührungsstellen Ag. AgJ bestimmt die schnellere Verdickung der AgJ-Schicht an den entsprechenden Stellen.

4. Falls man Teile von ein und demselben Ag-Plättchen 1,2- und 3mal walzt, so verläuft die Reaktion z. B. bei einer Serie von Versuchen in der Dauer von 93 (für die ursprünglichen) und 97, 107 und 124 Sekunden für die 1-, 2- und 3mal gewalzten Plättchen.

Die Reaktion muß ganz allgemein von den Kanten und „Ecken" der Elementarkriställchen der Verwachsungskonglomerate aus beginnen. Bei der Kaltbearbeitung findet einerseits eine größere Verbreiterung der Fläche der Kristalliten und der Elementarkriställchen statt im Vergleich z. B. zu ihrer Kantenverlängerung, andererseits eine Verletzung aller Bestandteile des Realkristallsystems. Die Ergebnisse der beschriebenen Versuche zeigen, daß der Einfluß der Verbreiterung der Fläche der Kristalliten und der Elementarkriställchen im Falle der größere ist — bei mehrmaligem Walzen findet eine genügende Verringerung der Anzahl der Stellen auf der betreffenden Oberfläche, von welchen aus die Reaktion beginnt, statt, und diese Verringerung ist entscheidend für den allgemeinen Verlauf der Reaktion.

5. Alle „Ecken" und „Kanten" eines Ag-Plättchens sind für den Beginn der Reaktion nicht gleichberechtigt. Falls man ein Ag-Plättchen 1mal mit AgJ-Schicht bedeckt und die letztere durch KCN-Lösung auflöst, so müßten dadurch die aktiven Stellen der Oberflächen vermindert werden. Die Reaktion muß dann bei zweitem Jodieren langsamer verlaufen.

Viele Versuche haben diese Annahme bestätigt.

6. Falls man die Teile eines und desselben Ag-Plättchens mit ganz verdünnter HNO_3 bestimmte Zeit behandelt, so könnten die aktiven Stellen der Oberflächen in bezug der Reaktion Ag-J im allgemeinen als erste aufgelöst werden. Bei Vergrößerung der Konzentration der HNO_3 muß also zuerst sich die Anzahl der aktiven Stellen bzw. der Grad ihrer Aktivität vermindern. Bei weiterer Vergrößerung der Konzentration der HNO_3 muß aber der Prozeß der Auflösung so schnell verlaufen, daß die Anzahl der aktiven Stellen und der Grad ihrer Aktivität vergrößert wird. Es ist also zu erwarten, daß die Kurve: Konzentration der HNO_3-Lösung, die auf das Ag-Plättchen einwirkt, und Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Ag-Plättchen und J_2-Dämpfen zuerst ein Minimum besitzt. Bei noch weiterer Vergrößerung der Konzentration der HNO_3 könnte dank der autokatalytischen Wirkung der bei der Reaktion entwickelten Stickstoffoxyde eine neue Glättung der Ag-Oberfläche stattfinden und also daraus folgend eine Verlangsamung der Reaktion.

Die Versuche haben das bestätigt, wie man an den in Tabelle I angegebenen zwei Beispielen sehen kann.

Tabelle I.

Ag-Plättchen, behandelt mit	Wasser	2 Tropfen 30 proz. HNO_3 in 50 ccm Wasser	10 Tropfen 30 proz. HNO_3 in 50 ccm Wasser	50 Tropfen 30 proz. HNO_3 in 50 ccm Wasser
Zeit: rot—rot	70 Sek. 75 Sek.	80 Sek. 90 Sek.	60 Sek. 59 Sek.	75 Sek. 67 Sek.

7. Wir haben einige größere Ag-Plättchen (0,5 cm²) bei 400° drei Monate lang und bei 800° sechs Monate lang erhitzt. Die ersten erscheinen nach dem Erhitzen matt, die zweiten bestehen aus stark glänzenden Bereichen — Kristalliten.

Beim Jodieren bemerkt man, daß die bei 800° erhitzten Plättchen (2 mm²) nicht homogen anfärben. Es färben sich nur die Kristallite in ganz ausgeprägten Farben. Zwischen den Kristalliten bleiben braungefärbte Massen zurück.

Die verschiedenen Kristallite fangen zu verschiedenen Zeiten an sich zu färben, aber die rot-rot-Zeit bleibt für alle Kristallite bei ein und demselben Versuch fast ein und dieselbe.

Falls man das ursprüngliche, das bei 400° und das bei 800° erhitzte Plättchen gleichzeitig in J_2-Dämpfen läßt, so verläuft die Dickenzunahme von rot zu rot z. B. bei einem unserer Versuche wie folgt:

gewalzt	400°	800°
150	125	90 Sek.

Die so auf 800° lange Zeit erhitzten Ag-Plättchen reagieren mit J_2-Dämpfen am schnellsten, trotzdem sie aus glänzenden Kristalliten bestehen. Diese Plättchen sind als Verwachsungskonglomerate unbedingt thermodynamisch bei 800° am stabilsten. Bei gewöhnlicher Temperatur sind sie, spezieller sind ihre oberflächlich liegenden Bestandteile am energiereichsten[3]). Außerdem ist dank der vollkommeneren Rekristallisation das Verhältnis Oberfläche/Kantenlänge bzw. Oberfläche/Anzahl der Ecken kleiner als in dem ursprünglichen gewalzten Plättchen. Die Anzahl der aktiven Stellen — der Keime der Einheitsoberflächen — ist in diesem Falle größer als in nichterhitzten Plättchen mit ihren langen und breiten Kristalliten.

8. Bekanntlich liegt die polymorphe Umwandlung der α und β-AgJ bei 145,8°. Bei der polymorphen Umwandlung wird dank des Überganges eines Kristallgitters in das andere ein stärkeres Zusammenbacken der einzelnen Elementarteilchen entstehen, als dabei keine polymorphe Umwandlung stattfindet, und dementsprechend muß sich die Geschwindigkeit der Reaktion im ersten Falle vermindern. Dabei muß thermodynamisch die polymorphe Umwandlung dank der hohen Dispersität der zuerst entstehenden Elementarkriställchen bei einer niedrigeren Temperatur beginnen. Nach der polymorphen Umwandlung — bei über 145,8° — muß sich die Geschwindigkeit der Reaktion entsprechend vergrößern, da dabei eine in diesem Temperaturgebiet stabile Form von AgJ entsteht.

Und tatsächlich wurde eine solche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur ganz allgemein beobachtet, wie das aus den in Tabelle II und Fig. 1 dargestellten Ergebnissen zu ersehen ist.

Tabelle II.

t°	50	70	100	120	123	140	145	160	180
Zeit in Sek.	255	245	255	600	590	135	95	85	75

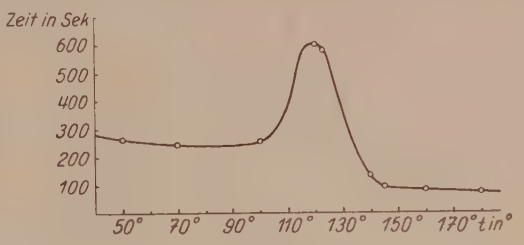


Fig. 1

Dabei wurde gefunden, daß in dem Temperaturgebiet von 120—140° die Färbung der AgJ-Schicht nur bis zum zweiten rot beobachtet werden kann. Nach dieser Färbung erscheint die Schicht grau. Über und unter diesem Temperaturgebiet kann man die Färbung, wie bei den gewöhnlichen Temperaturen, bis zu drei Spektren klar beobachten.

Um die Temperatur des Ag-Plättchens möglichst genau ausmessen zu können, wurde dasselbe über ein Trittchen, das auf dem Schutzröhrchen des Pyrometers formiert war, gestellt.

Die hier dargestellten Erscheinungen der Färbung von Ag-Plättchen durch J_2-Dämpfe stellen die elfte neue Bestätigung der Grundannahme meiner Theorie vom Bau der Realkristallsysteme dar.

Zur Frage der aktiven Stellen[4]).
Bearbeitet mit Z. Tschawdarowa.

Die katalytisch-aktiven Stellen eines Realkristallsystems müßten wenigstens in manchen Fällen auch chemisch-aktiver sein — sie müßten in solchen Fällen als erste Stellen chemisch reagieren, nach diesen Reaktionen verschwinden und damit die katalytische Wirksamkeit fester Systeme vermindern. Bei einer stürmisch verlaufenden chemischen Reaktion müssen aber neben dem Verschwinden der vorhandenen aktiven Stellen neue Stellen entstehen, nämlich dank der Auflösung etlicher Elementarkriställchen und

[3]) D. Balarew, Kolloid-Z. 99, 73 (1942).

[4]) D. Balarew, Kolloid-Z. 99, 73 (1942).

Verletzungen mancher anderen (siehe Punkt 6). In solchen Fällen muß die katalytische Wirkung des angegriffenen festen Systems zunehmen.

Die Versuche haben diese Folgerung bestätigt.

9. Wenn man z. B. Pulver von Braunstein in verschieden konzentrierter Salzsäure 24 Stunden lang bei 70° stehen läßt, wird sich mit der Vergrößerung der HCl-Konzentration die katalytische Wirksamkeit des Braunsteines auf die H_2O_2-Zersetzung zuerst vermindern und dann wieder verstärken, wie das aus den in Tabelle III angegebenen Beispielen unserer Ergebnisse zu sehen ist.

Tabelle III.

Pulver von Braunstein, behandelt mit	Wasser	3 Tropfen 10 proz. HCl in 50 ccm Wasser	10 Tropfen 10 proz. HCl in 50 ccm Wasser	40 Tropfen 10 proz. HCl in 50 ccm Wasser	Gekocht 5 Min. lang mit 10 proz. HCl
Entwickelte O_2 in ccm	114	106	82,5	104	114

10. Ähnliche Versuche haben wir mit Ag-Pulver (Kahlbaum) ausgeführt. Bestimmte Mengen von diesem Pulver wurden z. B. mit HNO_3 der in Tabelle IV angegebenen Konzentrationen behandelt und z. B. 30 Minuten lang stehen gelassen. Nach viermaligem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 90° wurde die katalytische Wirkung des Pulvers auf den H_2O_2-Zerfall verfolgt. Aus den in Tabelle IV angegebenen zwei Beispielen unserer Ergebnisse ersieht man, daß bei Vergrößerung der Salpetersäurekonzentration die katalytische Wirkung des Pulvers durch ein Minimum geht.

Tabelle IV.

In 50 ccm Wasser	2 Tropfen 10 proz. HNO_3	10 Tropfen 10 proz. HNO_3	50 Tropfen 10 proz. HNO_3
Entwickelte O_2 in ccm . .	250 299	208 200	248 218

Wie wir gesehen haben, liegt zwar das Minimum in der Veränderung der Geschwindigkeit der Reaktion der Ag-Plättchen mit den J_2-Dämpfen nicht genau bei derselben HNO_3-Konzentration, aber immerhin bei einer in der Nähe liegenden Konzentration. In beiden Fällen vermindert sich bei Vergrößerung der HNO_3-Konzentration zuerst die Anzahl und die Stufe der vorhandenen aktiven Stellen gegenüber katalytischer Wirksamkeit und chemischer Reaktionsfähigkeit und nimmt dann wieder zu.

Die Tatsache, daß das Minimum bei der in Frage kommenden katalytischen Wirksamkeit und der chemischen Reaktionsfähigkeit nicht bei der gleichen HNO_3-Konzentration liegt, zeigt, daß die für die entsprechende katalytische Wirksamkeit entscheidenden aktiven Stellen nicht genau mit den für die entsprechende chemische Reaktionsfähigkeit entscheidenden aktiven Stellen[5]) zusammenfallen.

11. Falls man Pulver von natürlichem Braunstein einige Tage lang in Wasser kocht, so findet dabei keine Veränderung seiner katalytischen Wirksamkeit gegenüber H_2O_2-Lösung statt. Falls man aber dasselbe Mineral drei Monate lang mit Wasser bei 80° erwärmt, so vermindert sich die katalytische Wirkung des Pulvers fast auf die Hälfte.

Bei längerer Erwärmung mit Wasser findet eine Annäherung dieses Realkristallsystems als Ganzes genommen und speziell seiner oberflächlich liegenden Bestandteile an den der gewöhnlichen Temperatur entsprechenden Gleichgewichtszustand statt und dadurch eine Verminderung der katalytischen Wirksamkeit des Systems. Man muß also tatsächlich erwarten, daß bei genügend langem Erwärmen mit Wasser die katalytische Wirksamkeit des Braunsteins gegenüber dem H_2O_2-Zerfall fast vollkommen verschwindet.

Ein vollkommenes Verschwinden der katalytischen Wirkung ist in diesem Falle unmöglich, da ein Gleichgewichtssystem in wässeriger Umgebung kein Gleichgewichtssystem bei Umgebung mit H_2O_2-Lösungen sein wird.

Die oben dargestellten Erscheinungen betreffs der Frage der aktiven Stellen bestätigen noch einmal die Grundannahme meiner Theorie.

Die Größe des Kristallkeims.
Bearbeitet mit S. Zachariewa.

Nach meiner Theorie vom Bau der Realkristallsysteme und besonders meiner Ergebnisse über die Peptisierung der anisotropen $BaSO_4$-Prismen bei lang andauerndem Auswaschen besitzt die Kurve: Löslichkeit/Dimensionen der

[5]) D. Balarew, Kolloid-Z. 99, 73 (1942).

freien Kriställchen ein Minimum bei ca. 0,1 μ. Falls das Verhalten des Kristallkeimes dasselbe bleibt wie die der letzten Kriställchen, so muß nach diesen Ergebnissen bei kleinen Übersättigungen der Kristallkeim eine Dimension von dieser Größenordnung besitzen, damit er wachstumsfähig bleibt.

Manche meiner eigenen und manche fremde Ergebnisse zeigen aber, daß die Zusammensetzung und das Verhalten der Adsorptionsschichten eines Kriställchens von seinen Dimensionen abhängt und daß die Zusammensetzung und das Verhalten der Adsorptionsschichten stark die Geschwindigkeit des Auflösens [z. B. des Magnesites in Säuren[6])] und das Aufwachsen eines Kristallsystems beeinflussen.

Nach dieser meiner Behauptung könnten je nach der Zusammensetzung der entsprechenden Adsorptionsschichten die Dimensionen der wachstumsfähigen Kriställchen bei kleinen Übersättigungen in manchen Fällen kleiner, in anderen Fällen etwas größer als 0,1 μ sein.

Andererseits haben meine Untersuchungen über die Löslichkeit des Gipses[7]) gezeigt, daß die sogenannte normale Löslichkeit eines Kristallsystems sich auf frische Systeme bezieht. Ein altes Kristallsystem besitzt zwei Löslichkeiten — eine obere beim Auskristallisieren und eine untere beim Auflösen. Bei dem System: alte Gipskristalle/gesättigte Gipslösung kann der Unterschied dieser zwei Löslichkeiten bis zu 2 Proz. des Gipsgehalts der Lösung erreichen[8]).

Es müssen nach diesen meinen Ergebnissen die Dimensionen des Keimes von seinem Bau abhängig sein. Je mehr der Kristallkeim das Verhalten eines alten Kristallsystems besitzt, desto längere Zeit kann er in einer stärker übersättigten Lösung bestehen, ohne die Auskristallisierung der letzteren verursachen zu können. Das Auskristallisieren einer übersättigten Lösung in kurzer Zeit, z. B. einige Minuten, kann also nur von bestimmten Verwachsungskonglomeraten verursacht werden, die das Verhalten eines genügend frischen festen Systems besitzen. In einer stark übersättigten Lösung könnten sich darum große alte Kristalle befinden, ohne eine Kristallisation des Systems hervorzurufen.

Die letzte Folgerung meiner Theorie bzw. von manchen meiner Behauptungen wurden tatsächlich experimentell bestätigt.

12. Wenn man einen dicken Glasstab mit einer 1 proz. Lösung von NaBr benetzt und dieses an der Luft langsam frei auskristallisieren läßt, so verursachen die dabei formierten, mit unbewaffnetem Auge sichtbaren monoklinen Makrokristalle von NaBr 2 H_2O, die genügend alt sind, für einige Minuten keine Auskristallisierung einer übersättigten Lösung von NaBr. Falls man aber das Abdämpfen der 1 proz. NaBr-Lösung schnell ausführt, z. B. wieder frei an der Luft, aber in der Nähe eines elektrischen Ofens, so verursachen jetzt die schnellformierten frischen monoklinen Verwachsungskonglomerate von NaBr 2 H_2O sofort die in Frage kommende Auskristallisation.

13. Falls man die NaBr 2 H_2O-Makrokristalle, die sich bei der langsamen freien Auskristallisation der 1 proz. NaBr-Lösung bilden, zuvor mit einem anderen Glasstab verletzt, so gewinnen die so entstandenen Teile von Kristallen die Fähigkeit, die übersättigten Lösungen sofort auskristallisieren zu lassen.

14. Es wurden weiterhin folgende interessante Beobachtungen gemacht.

Die Auskristallisation von übersättigten Na_2SO_4-Lösungen kann man nicht durch Reiben mit einem Glasstab an den Glaswänden des Gefäßes oder sogar nicht mit einem Diamanten hervorrufen, während die Auskristallisierung von übersättigten Na_2HPO_4-Lösungen nicht nur durch Reiben, sondern sogar durch bloßes Berühren der Glaswände des Gefäßes, in welchem sich die Lösung befindet, mit einem Glasstab verursacht werden kann.

Diese Beobachtung kann man nicht als Bestätigung der Annahme deuten, daß beim Stehenlassen auf den Glasoberflächen nur alte Kristalle von Na_2HPO_4Aq und keine von Na_2SO_4Aq entstanden sind, die bei Zerreiben schnell anzuwachsen beginnen, da auch, wenn man zwei reine neue Glasstäbe in die übersättigte Na_2HPO_4-Lösung taucht und sie gegeneinander reibt, an den Berührungsstellen sofort das Auskristallisieren beginnt. Außerdem findet man auch, wenn die Glaswände des Gefäßes mit der übersättigten Lösung von Na_2HPO_4 stark mit Siegellack oder Ebonit gerieben werden, daß dann sogar bei möglichst starkem und möglichst langem Reiben keine Auskristallisierung des übersättigten Systems stattfindet.

Die in 12. bis 14. beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß die Frage der spontanen Kristallisation in einer übersättigten Lösung nicht eine Frage nur allein der Dimensionen ist, sondern daß es auf die Möglichkeit der Entstehung eines schnell

[6]) D. Balarew, Der disperse Bau der festen Systeme (Dresden und Leipzig 1939), 104.
[7]) D. Balarew, Kolloid-Z. **99**, 73 (1942).
[8]) D. Balarew und N. Kolarow, Z. Kristallogr. **104**, 228 (1942).

aufwachsenden frischen Verwachsungskonglomerates überhaupt ankommt.

Die Frage der spontanen Kristallisation ist übrigens komplizierter, als man es bis jetzt angenommen hat.

Die Dimensionen im weiteren Sinne des Wortes Kristallkeim müssen von der Stufe der Übersättigung abhängen. Bei unseren Versuchen konnte aber eine solche Abhängigkeit nicht beobachtet werden.

Zusammenfassung.

Es wurden neue Beweise gefunden für die Bestätigung der Grundannahme meiner Theorie, nämlich 1. durch Untersuchung der Kinetik der Reaktion von Ag-Plättchen mit J_2-Dämpfen; 2. durch Verfolgung der Veränderung der katalytischen Wirksamkeit mancher festen Systeme bei entsprechender Bearbeitung und 3. durch spezielle Versuche zur Aufklärung der Frage nach der Größe von Kristallkeimen.

Aus den Laboratoires de Chimie inorganique et organique der Universität Genf.

Über den Zustand der Hochpolymeren in Lösung.

Von Kurt H. Meyer und A. van der Wyk (Genf, Schweiz).

(Eingegangen am 29. Juni 1942)

Die Lösungen hochpolymerer Stoffe, die man nach einem Vorschlag von Wo. Ostwald auch als eukolloide Lösungen bezeichnet, sind in den letzten Jahren in verschiedenen Laboratorien eingehend untersucht worden. In vielen dieser Arbeiten wurde die Frage nach der Natur der gelösten Teilchen behandelt; doch haben sich bis jetzt die Meinungen über die Natur der Lösungen Hochpolymerer und die der gelösten Teilchen noch nicht abgeklärt.

In der folgenden Arbeit wird versucht, das thermochemische und thermodynamische Verhalten der Lösungen für die Diskussion dieses Problems heranzuziehen. Dabei soll von dem Standpunkt ausgegangen werden, daß sich die bei hochpolymeren Systemen beobachteten, oft sehr eigenartigen Erscheinungen in letzter Linie ebenso auf das Wechselspiel von Wärmebewegung und atomaren Anziehungskräften zurückführen lassen, wie das Verhalten von Systemen aus niedermolekularen Verbindungen. Daher sei eine einleitende Übersicht über das Verhalten von Lösungen aus niedermolekularen Komponenten vorausgeschickt.

In den nachstehenden Überlegungen ist hauptsächlich die Wärmetönung berücksichtigt. Dies ist für qualitative Überlegungen besonders dann gerechtfertigt, wenn die Wärmetönungen verhältnismäßig groß sind, so daß die Entropie-Effekte in den Hintergrund treten. Trotzdem ist vorauszusehen, daß einige unserer Schlußfolgerungen gewisse Änderungen erfahren werden, wenn eine vollständige thermodynamische Analyse der betreffenden Systeme durchgeführt ist, wobei die Entropie-Effekte voll berücksichtigt werden müssen. In diesem Sinne sind die nachstehenden Ausführungen als vorläufig und schematisiert aufzufassen.

A. Solvate und Assoziate in Lösungen niedermolekularer Stoffe.

Bei der Herstellung einer Mischung aus zwei flüssigen Komponenten tritt eine Wärmetönung auf; dieselbe kann positiv oder negativ oder im Grenzfalle Null sein; ihr Vorzeichen und ihre Größe hängen von den Komponenten, von der Zusammensetzung der Mischung, von der Temperatur und vom Druck ab.

Der Vorgang des Auflösens und die ihn begleitende Wärmetönung eines Stoffes Zwei in einen Stoff Eins lassen sich bekanntlich zergliedern: A. in die Schaffung eines passenden „Loches" in der einen Phase (bestehend ganz oder vorwiegend aus Stoff Eins); hierzu sind Anziehungskräfte zu überwinden, und es ist die Wärme λ_1, eine Art Verdampfungswärme, aufzubringen. B. in dem Entfernen eines Moleküls von Stoff Zwei aus der reinen Phase Zwei, wozu die Verdampfungswärme λ_2 aufzubringen ist; C. in dem Eintritt des verdampften Moleküls in das Loch, wobei eine Art Kondensationswärme λ_3 frei wird. Wärmeabgabe beim Lösen bedeutet, daß λ_3 größer als $\lambda_1 + \lambda_2$ ist, d. h. daß die Anziehungskräfte zwischen Molekülen verschiedener Art größer als die zwischen Molekülen gleicher Art sind. Bei Wärmeaufnahme sind sie kleiner: die gleichartigen Moleküle ziehen sich stärker an.

Über die Anordnung der Molekeln in der Lösung und die Natur der gelösten Teilchen lassen sich folgende Aussagen an Hand der Wärmetönung machen.

a) Atherme Lösung. Ist, was bis jetzt nur bei Mischungen aus ähnlichen Flüssigkeiten beobachtet wurde, die Mischungswärme über den ganzen Konzentrationsbereich praktisch gleich Null („atherme Lösung"), so wird die Verteilung nur vom Diffusionsbestreben beherrscht, und es wird sich die statistisch wahrscheinlichste, völlig ungeordnete Verteilung einstellen. Bei einer Mischung aus gleich großen und gleich geformten Molekeln ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein beliebiger Nachbar irgendeines hervorgehobenen Moleküls der Komponente Zwei (gelöster Stoff) ebenfalls ein Molekül Zwei ist, gleich dem Molenbruch N_2 des Gelösten; falls n die Zahl der Nachbarn ist, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich unter den Nachbarn ein Molekül des Gelösten findet, gleich $n\,N_2$. Es treten also keine besonderen Gruppen von zusammenhängenden Molekülen Zwei auf (Assoziate), ebensowenig aber sind Gruppen vorhanden, in denen Zwei mit dem Lösungsmittel Eins durch besondere Kräfte verbunden ist; solche Gruppen sollen im folgenden als Solvate bezeichnet werden.

b) Wärmeabgabe beim Lösen. Wird bei der Mischung Wärme abgegeben, so kann man aus statistisch-kinetischen Überlegungen ableiten, daß nicht mehr die völlig ungeordnete, sondern eine andere Verteilung auftritt, in der die Anordnungen bevorzugt sind, in denen Moleküle des Lösungsmittels an Mole des Gelösten grenzen. In verdünnten Lösungen kann man die frei werdende Wärme als Solvatationswärme, die gelösten Moleküle als „solvatisiert" bezeichnen.

c) Wärmeaufnahme. Wird bei der Mischung Wärme aufgenommen, so müßten Anordnungen mit Gruppen aus gleichartigen Molekülen, „Assoziate", bevorzugt sein: es tritt also im Vergleich zur völlig ungeordneten Verteilung eine gewisse Entmischung ein. Die Wärme, die abgegeben wird, wenn ein von Lösungsmittel umgebenes Molekül Zwei zu einem anderen Molekül Zwei oder einer bereits vorhandenen Gruppe von Molekülen Zwei stößt, wird Assoziationswärme genannt. Sie setzt sich, wie oben erwähnt, aus den Größen $\lambda_1 + \lambda_2 - \lambda_3$ zusammen. Dabei kann λ_1 oder λ_2 überwiegen, worauf gleich zurückgekommen wird.

Die Bildung von Assoziaten, die man auch als Übermoleküle bezeichnet, ist von K. L. Wolf und seinem Arbeitskreis in einer Reihe von Arbeiten behandelt worden. Wolf, Dunken und Merkel[1]) fassen die Ergebnisse ihrer diesbezüglichen Untersuchungen folgendermaßen zusammen:

„Die untersuchten Stoffe scheiden sich in zwei Gruppen. Bei der ersten stehen eine oder mehrere Sorten von Übermolekülen mit den Einermolekülen im Gleichgewicht, wobei Übermoleküle ganz bestimmter Zähligkeit auswählend bevorzugt werden. So bildet t-Butanol in Zyklohexan praktisch nur Vierermoleküle, in Benzol Doppel- und Vierermoleküle. Die Fettsäuren bilden vorzugsweise Doppel- und Dreiermoleküle; dabei wird mit wachsender Länge des Kohlenwasserstoffrestes die Doppelmolekülbildung immer mehr bevorzugt, so daß schließlich von der Laurinsäure (oder schon von einem früheren Glied der Reihe an) praktisch nur noch Doppelmoleküle gebildet werden. In der zweiten Gruppe stehen Übermoleküle jeder Zähligkeit mit den Einermolekülen im Gleichgewicht . . ."

Assoziate der zweiten Gruppe sind von Kempter und Mecke[2]) bei Lösungen von Phenol in Tetrachlorkohlenstoff aufgefunden worden. Sie werden, wie vorher K. H. Meyer und van der Wyk[3]) ausgeführt hatten, besonders in solchen Systemen zu erwarten sein, in denen die Größe λ_1 (die auf die Anziehungskräfte des Lösungsmittels zurückgeht) die Größe λ_2 (Verdampfungswärme des Gelösten) überwiegt. Dann wird die Assoziation des Gelösten hauptsächlich dadurch hervorgerufen, daß das Lösungsmittel die gelösten Moleküle zusammendrängt. Man kann annehmen, daß in solchen Fällen jedesmal die gleiche Menge freie Energie gewonnen wird, wenn ein Molekül Zwei zu einer vorhandenen Gruppe von Molekülen Zwei hinzutritt. Dann ist die Assoziationkonstante der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes

$$\frac{[\text{Assoziate aus } \nu \text{ Molekeln}]}{[\text{Assoziate aus } (\nu-1) \text{ Mol.}] \cdot [\text{freie Molekeln}]} = K.$$

K unabhängig von ν, der „Zähligkeit" der Molekeln. Es errechnet sich dann auf Grund dieser Gleichung eine Verteilung der Assoziate verschiedener Zähligkeit, die durch die von K. H. Meyer und van der Wyk abgeleitete Gleichung

$$m_\nu = \nu\, m_1^{\nu}\, K^{\nu-1}$$

bestimmt wird (m_ν = Masse der Mizellen [Assoziate, Übermoleküle] aus ν Einzelmolekeln pro Volumeneinheit Lösung). Fig. 1 zeigt die zu erwartende Verteilung für verschiedene Werte der Konstanten.

[1]) K. L. Wolf, H. Dunken und K. Merkel, Z. physik. Chem., Abt. B 46, 287 (1940).

[2]) H. Kempter und R. Mecke, Z. physik. Chem., Abt. B 46, 229 (1940).

[3]) K. H. Meyer und A. J. A. van der Wyk, Helv. chim. Acta 20, 1321 (1937).

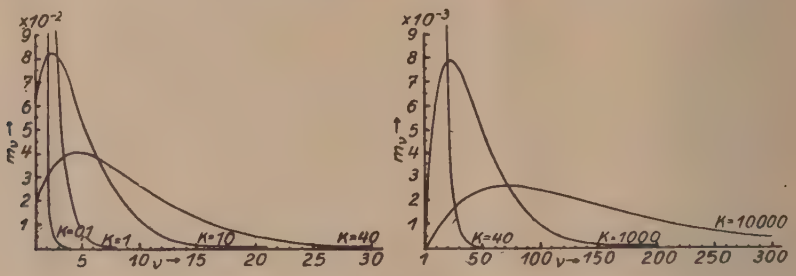


Fig. 1
Massenverteilung der Assoziate in einer halbmolaren Lösung bei verschiedenen Assoziationskonstanten.

Solche Gleichgewichte sind z. B. bei Lösungen von Kohlenwasserstoffen in Wasser, bei verdünnten Seifenlösungen und bei Lösungen von Paraffinsulfosäuren in Wasser zu erwarten.

d) **Wechsel des Vorzeichens der Wärmetönung bei Änderung der Zusammensetzung.** Eine Änderung des Vorzeichens der Wärmetönung ist bei verschiedenen Systemen beobachtet worden. Als Beispiel sei das System Alkohol—Chloroform[4]) angeführt. Die Bildung aus den Komponenten einer Mischung von wenig Chloroform mit viel Alkohol verläuft unter Wärmeabgabe, während bei der Bildung einer Mischung aus wenig Alkohol mit viel Chloroform dagegen Wärme aufgenommen wird. Bei gewissen Konzentrationen kompensieren sich beide Effekte, so daß die integrale Mischungswärme Null wird. Fügt man also zu Alkohol etwas Chloroform, so bildet es Solvate mit Alkohol; Alkohol dagegen bildet in Chloroform Assoziate, die erst bei großer Verdünnung ganz zerfallen. In mittleren Konzentrationen werden Alkoholassoziate vorliegen, die mit Chloroformmolekeln zu Solvaten vereinigt sind. Ähnliche Verhältnisse liegen im System Äthylalkohol—Tetrachlorkohlenstoff vor[4]).

Weitere Beispiele sind das System Wasser—Propylalkohol[5]) und, nach K. L. Wolf, Dunken und Merkel das System Wasser—Dioxan. Propylalkohol bzw. Dioxan und viel Wasser mischen sich unter Wärmeabgabe; die Zugabe von wenig Wasser zu Propylalkohol bzw. Dioxan ruft dagegen Wärmeaufnahme hervor: Wasser bildet also in Propylalkohol bzw. Dioxan solvatisierte Assoziate.

e) **Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur.** Abgesehen davon, daß bei Temperaturerhöhung das Diffusionsbestreben vermehrt wird, können auch Änderungen der Mischungswärmen auftreten, wodurch die Gleichgewichte, d. h. die Bildung von Assoziaten oder Solvaten, stark beeinflußt wird. In manchen Fällen führt die Erhöhung der Temperatur zu einer Verminderung der abgegebenen Wärme, so daß Solvate, die sich bei niedriger Temperatur bilden, zerfallen. Ein Beispiel hierfür bildet das System Wasser—Methylalkohol. In Tabelle I sind die partielle Verdünnungswärme $\Delta\bar{H}_1$ (pro mol Wasser) und $\Delta\bar{H}_2$ (pro mol Methanol), die von uns aus den von E. Bose experimentell bestimmten integralen Mischungswärmen ΔH berechnet wurden, für verschiedene Konzentrationen bei zwei Temperaturen zusammengestellt.

Tabelle I. Verdünnungswärmen in cal/mol.

System Wasser (1) — Methanol (2)						
N_2	$t = 0{,}00°$			$t = 19{,}68°$		
	$\Delta\bar{H}_1$	$\Delta\bar{H}_2$	ΔH	$\Delta\bar{H}_1$	$\Delta\bar{H}_2$	ΔH
0,25	—216	—304	—237	—195	—292	—219
0,50	—316	—102	—209	—294	— 96	—195
0,75	—425	— 41	—137	—390	— 41	—128

In anderen Fällen wird die umgekehrte Abhängigkeit der Wärmetönung von der Temperatur beobachtet. Ein Beispiel hierfür bildet das System Wasser—Rohrzucker. In Tabelle II sind die differenziellen Verdünnungswärmen $\Delta\bar{H}_1$ in cal/mol H_2O als ungefähre Mittelwerte aus den Daten von Vallendar und Perman, Hunter

Tabelle II. m = mol Rohrzucker in 1000 g H_2O.

m	0°.	12°	20°	40°	60°
1	—0,4	— 1,7	— 2,2	— 3,1	— 3,9
2	—0,9	— 6,0	— 7,0	— 8,8	—10,5
3	—4,3	—12	—13,5	—16	—18

[4]) G. Scatchard und J. L. Raymond, J. amer. chem. Soc. **60**, 1278 (1938).
[5]) E. Bose, Z. physik. Chem., **58**, 585 (1907).

und Gucker für verschiedene Konzentrationen und Temperaturen berechnet[6]).

Man erkennt, daß die Reaktion stets exotherm ist, daß aber bei höherer Temperatur die Wärmetönung wächst, wodurch die Bildung von Solvaten befördert wird.

B. Hochpolymere Verbindungen mit globulärer Molekülform.

Bekanntlich zeichnen sich verdünnte Lösungen durch eine Reihe einfacher Beziehungen aus, die an die Bedingung geknüpft sind, daß die gelösten Teilchen vollkommen mit Lösungsmittel abgesättigt sind, so daß Wechselwirkungen zwischen den Teilchen selbst nicht in Betracht kommen. Diese Bedingung ist nur bei der Konzentration Null streng erfüllt, denn bei jeder endlichen Konzentration wird in jedem Augenblick ein bestimmter Bruchteil der gelösten Moleküle nicht von lauter Lösungsmittelmolekülen umgeben sein, sondern an andere gelöste Moleküle stoßen, gerade wenn die Verteilung ideal-unregelmäßig ist.

Wie nun ohne weiteres aus sterischen Überlegungen hervorgeht, ist die Wahrscheinlichkeit von Zusammenstößen in einer verdünnten Suspension von Kugeln viel geringer als in einer gleich konzentrierten Suspension von Fadenmolekeln. Wir finden daher in Lösungen von Hochpolymeren mit kompakten Molekülen ähnliche Verhältnisse vor wie bei Lösungen Niedermolekularer.

Bis jetzt ist nur bei Proteinen ein kompakter, nicht fadenförmiger Molekülbau sowohl durch die Röntgenanalyse der kristallisierten Verbindungen wie auch durch das Verhalten in der Ultrazentrifuge nachgewiesen worden. Am Beispiel der Viskosität[7]) und des osmotischen Druckes[8]) des Hämoglobins erkennt man, daß hier ähnlich einfache Beziehungen wie bei Niedermolekularen herrschen.

Die Proteine bestehen aus einer Peptidkette mit seitlichen Gruppen. Nun löst sich Formamid in Wasser unter Wärmeaufnahme und ist demgemäß in Wasser assoziiert; es ist daher wahrscheinlich, daß auch die Peptidgruppen im Protein die Tendenz haben, sich zu Assoziaten zusammenzulegen. Unter den seitlichen Gruppen finden sich stark hydrophile Gruppen (NH_2, OH, COOH-Gruppen); man kann also annehmen, daß im allgemeinen bei Proteinen in wässeriger Lösung Mizelle (Übermoleküle) vorliegen werden, die solvatisiert sind. Daß dem wirklich so ist, zeigt die Erfahrung: die Mizelle (Assoziate) werden durch Harnstoff- oder Formamid-Zusatz gespalten[8a]); die Hydratation der Proteine ist vielfach nachgewiesen worden.

C. Hochpolymere Verbindungen mit fadenartiger Molekülform.

Wie erwähnt, bringen die Zusammenstöße oder Berührungsstellen der Moleküle des Gelösten mit anderen Molekülen des Gelösten Abweichungen vom einfachen Verhalten mit sich. Die Zahl solcher Störungsstellen, in denen Moleküle des Gelösten aneinander grenzen, wird bei gleicher molarer Konzentration um so größer sein, je größer die Koordinationszahl einer Molekel ist, d. h. die Zahl der Moleküle oder Molekülgruppen, die an sie grenzen können. Je größer die Zahl der Nachbarn, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, daß sich unter den Nachbarn außer den Molekülen des Lösungsmittels auch eine Gruppe eines anderen gelösten Moleküls findet; der „Störungsgrad" nimmt also bei gleicher molarer Konzentration mit steigender Koordinationszahl zu. Daß also gegenseitiges Berühren bei Kettenpolymeren viel häufiger vorkommt als bei globulären, ist ohne weiteres einleuchtend.

Betrachten wir als Beispiel eine Lösung eines schwach abgebauten Kautschuks vom Molekulargewicht 200000 in Benzol. Die maximale Länge des aus 3000 Isoprenresten aufgebauten Kettenmoleküls beträgt etwa 12000 Å. Man kann abschätzen, daß es an etwa 10000 Benzolmolekeln grenzt, wenn es nur von Benzol umgeben ist; seine Koordinationszahl gegenüber Benzol ist mehr als 25 mal so groß als die eines sphärischen Teilchens von gleichem Volumen. Infolge der inneren Beweglichkeit der Kettenmoleküle werden die Kettenteile in der Lösung ziemlich gleichmäßig verteilt sein; unter den Nachbarn einer Kette werden sich Isoprenreste von anderen Ketten befinden. Man kann größenordnungsmäßig abschätzen, daß z. B. in einer 1 proz. Kautschuklösung unter den 10000 Nachbarn einer Kette sich durchschnittlich 100 Isoprenreste, in 0,1 proz. Lösung 10 Isoprenreste anderer Ketten befinden. Selbst bei starker Verdünnung ist also das Molekül nicht nur von Lösungsmittelmolekülen umgeben, sondern dem Einfluß von Mole-

[6]) Die ausführlichen Ergebnisse der thermodynamischen Analyse dieses Systems werden demnächst in Helv. chim. Acta veröffentlicht.

[7]) K. H. Meyer, Hochpolymere Verbindungen **1941**, 508.

[8]) G. S. Adair, Proc. Roy. Soc. A **126**, 16 (1929).

[8a]) N. F. Burk und D. M. Greenberg, J. biol. Chem. **87**, 197 (1930); J. Steinhardt, ebenda **123**, 543 (1938).

keln der gleichen Art unterworfen. Für eine 10proz. Viskoselösung vom Polymerisationsgrad 100 kommt man zu rund 10 Berührungsstellen eines Zellulosemoleküls mit anderen Zellulosemolekülen. Die gelösten Kettenmoleküle können sich also nicht unabhängig voneinander bewegen; sie stoßen vielmehr dauernd und an vielen Stellen miteinander zusammen [W. Haller[9])].

Die vielfachen Berührungen der kettenpolymeren Moleküle machen sich in den mechanischen Eigenschaften bemerkbar. Dies haben schon vor längerer Zeit Eisenschitz und Rabinowitsch[10]) an verdünnten Azetylzelluloselösungen in Azeton, Dioxan, Methylazetat und Furfurol festgestellt. Sie berechnen aus der Abhängigkeit der Viskosität von der Schubspannung den Elastizitätsmodul und finden Werte von 10^3 dyn/cm² für Lösungen von $^1/_2$ Proz. Azetylzellulose; mit steigender Konzentration steigt der Elastizitätsmodul und beträgt bei 12 Proz. etwa $5 \cdot 10^4$.

Eisenschitz und Rabinowitsch sagen, „daß Cellitlösungen bis unterhalb 1 Proz. sich in bezug auf ihre Elastizität eher als gequollene Festkörper, als als verdünnte Lösungen beschreiben lassen". Neuerdings hat Erbring[11]) auf die kautschukähnliche Elastizität konzentrierter Lösungen (spinnbarer Lösungen) hingewiesen.

Dieses Zusammenhängen der Fadenmoleküle wurde auch mehrmals bei Diffusionsversuchen sehr deutlich beobachtet. Es berichten z. B. Krüger und Grunsky[12]) über Diffusionsmessungen mit verdünnten Lösungen von Zellulosenitrat, bei denen sich der starke lokale Konzentrationsabfall in der Umgebung der ursprünglichen Trennungsflächen Lösung/Lösungsmittel bei fortschreitender Diffusion nicht wesentlich abflacht. Die 1proz. Azetonlösung benimmt sich gewissermaßen wie ein Schwamm, der sich vollsaugt. Demgegenüber zeigte R. O. Herzog[13]) bereits 1907, daß verschiedene Eiweiße, und namentlich das, wie wir jetzt wissen, kompakt gebaute Ovalbumin, diese Anomalie nicht zeigt.

Mit besonderer Deutlichkeit geht ferner der mechanische Zusammenhang aus den Versuchen über die Sedimentation von Polystyrollösungen in der Ultrazentrifuge hervor. Lösungen von Polystyrolgemischen sedimentieren, wenn sie nicht extrem verdünnt sind, mit scharfer Grenzschicht, weil große und kleine Ketten einander mitnehmen wie in einem Filz, der ausgepreßt wird. Erst bei Verdünnungen unterhalb 0,02 Proz. sedimentieren hoch- und mittelmolekulare Polystyrole getrennt, und die Grenzschicht wird unscharf. Das Zusammenhaften der Moleküle zeigte sich auch bei Bestimmungen der Molekülgrößenverteilung, die bei ein- und demselben Polystyrol bei geringen, aber verschiedenen Konzentrationen, einerseits von Signer und Gross[14]) und Lansing[15]) andererseits ausgeführt wurden. Die bei der niederen Konzentration von 0,8 g/Liter erhaltene Kurve ergibt ein Maximum der Häufigkeit bei Molekülen vom Molekulargewicht ca. 30000 (erhalten aus dem Sedimentationsgleichgewicht), während die bei der Konzentration von 4,7 g/Liter mit Hilfe der Sedimentationsgeschwindigkeit erhaltene Kurve ein Maximum bei ca. 80000 und ein mittleres Molekulargewicht von 90000 anzeigt. Offenbar sind die Fadenmoleküle, selbst in diesen Verdünnungen, noch nicht frei beweglich, so daß zu große Molekulargewichte vorgetäuscht werden können.

Wir können also zusammenfassend feststellen, daß Lösungen von Kettenpolymeren im Gebiet derjenigen Konzentrationen, die noch einigermaßen genaue Messungen erlauben, am ehesten als ein mit Flüssigkeit vollgesogener Filz von biegsamen Fädchen aufzufassen sind und nicht als eine Suspension von freien Stäbchen oder Fäden; keinesfalls aber Lösungen, in denen die gelösten Stoffe molekular aufgeteilt sind[16]). Es ist daher unrichtig zu sagen, daß in diesen Lösungen „die Kolloidteilchen die Makromoleküle sind", da es weder freie Kolloidteilchen noch freie „Makromoleküle" in diesen Lösungen gibt. Auch in relativ sehr verdünnten Lösungen bleibt eine Art Netzstruktur oder Molekulargerüst erhalten[17]).

E. Bildung von Solvaten bei Kettenpolymeren.

In den vorstehenden Betrachtungen wurde die thermische Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und Gelöstem außer acht gelassen. Ein solches System, in dem die Mischungswärme

[9]) W. Haller, Kolloid-Z. **56**, 257 (1931).
[10]) R. Eisenschitz und B. Rabinowitsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. **64**, 2522 (1932).
[11]) Erbring, Kolloid-Z. **98**, 164 (1942).
[12]) D. Krüger und H. Grunsky, Z. physik. Chem., Abt. A **150**, 115 (1930).
[13]) R. O. Herzog und H. Kasarnowski, Elektrochem. **13**, 533 (1907).
[14]) R. Signer und H. Gross, Helv. chim. Acta **17**, 726 (1934).
[15]) Zit. nach The Svedberg, Die Ultrazentrifuge (Dresden und Leipzig 1940), 304.
[16]) K. H. Meyer, Hochpolymere Verbindungen (Leipzig 1940), 531.
[17]) S. Säverborn, Kolloid-Z. **90**, 41 (1940).

vernachlässigbar klein ist, ist z. B. das System Toluol—Guttapercha[18]).

In der Regel wird aber auch bei Lösungen von Kettenpolymeren eine Verdünnungswärme auftreten. Zuerst hat Boissonnas[19]) darauf hingewiesen, daß man bei solchen Systemen manchmal sehr hohe molekulare Wärmetönungen zu erwarten hat, da die Bildungswärme von 1 mol Lösung der Kettenlänge proportional wachsen muß, falls die Kettenteile zur Reaktion mit dem Lösungsmittel kommen. Daraus ergibt sich, daß die Wärmetönung bei Verdünnung auch bei niedrigen Konzentrationen deutlich hervortritt. Als ein solches System erwies sich das System Azetylzellulose—Tetrachloräthan[20]). Bei diesem sowie einer Anzahl weiterer Systeme[21]) bestimmten wir die partielle Verdünnungswärme $\Delta\bar{H}_1$ und die partielle Mischungsentropie $\Delta\bar{S}_1$ des Lösungsmittels mit Hilfe des Temperaturkoeffizienten des osmotischen Druckes (vgl. Tabelle III und Fig. 2). Ähnlich verhält sich das System Methylamylose—Benzylalkohol[22]).

Tabelle III. System Tetrachloräthan (1)—Triazetylzellulose (2) bei 30°, Molekulargewicht 42000; w = Gewichtsfraktion.

$N_2 \cdot 10^5$	$10^2 \cdot w$	$\Delta\bar{H}_1$	$T\Delta\bar{S}_1$
1,73	0,43	—0,006	+0,008
3,68	0,92	—0,015	+0,023
9,03	2,25	—0,155	—0,003
18,29	4,38	—0,440	—0,037

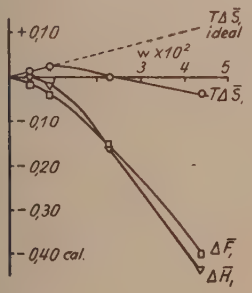


Fig. 2

Beim Mischen wird Wärme abgegeben; es tritt also Solvatbildung auf. Die thermodynamische Analyse ergab, daß diese Solvatbildung nicht etwa auf eine einmolekulare Hülle beschränkt ist; noch in einer 4proz. Lösung wird alles Lösungsmittel als Solvat fixiert. Dies geht eindeutig aus dem Verlauf der Mischungsentropie hervor; sie ist negativ und wird erst bei geringeren Konzentrationen als 2 Proz. positiv. Anders ausgedrückt: Fügt man zu einer sehr großen Menge einer Mischung ein wenig Lösungsmittel hinzu, so werden im allgemeinen dadurch die Anordnungsmöglichkeiten des zugefügten Lösungsmittels erhöht und seine Entropie wird daher zunehmen. In unserem Falle stellen wir aber Entropieabnahme fest: das Lösungsmittelmolekül hat also weniger Freiheit in der Mischung als im reinen unvermischten Zustand, kurz, es wird gebunden. Das ganze System verhält sich ebenso wie ein gequollener Festkörper, aber die Gründe hierfür sind andere als beim System Gutta—Toluol.

F. Bildung von Assoziaten.

Wird bei der Mischung Wärme aufgenommen, so sind in der Lösung Assoziate vorhanden. Beispiele für diesen Fall bilden die Systeme Kautschuk—Toluol[23]) und Azetylzellulose—Dioxan[24]). Ein anderes Beispiel ist vor kurzem durch E. Steurer[25]) beschrieben: die Lösungen von Äthylzellulose in Benzol enthalten zweifellos Assoziate; auch bei Konzentrationen von ca. 1 g/Liter liegt noch eine sehr erhebliche Assoziation vor. Aus seinen Angaben über die scheinbaren Teilchengrößen in Benzol bei 20 und 30° läßt sich auf eine erhebliche Wärmeaufnahme schließen (positive partielle Verdünnungswärme).

Bei fibrillären Eiweißkörpern werden Solvate von Assoziaten vorkommen; ein Beispiel ist Gelatine in Wasser; in ihm sind nach Signer und Mosimann[26]) Assoziate vorhanden; wie aber die starke Wärmeentwicklung der trockenen Gelatine beim Netzen zeigt, bindet außerdem Gelatine Wasser; die Mizellen sind also solvatisiert.

Auch die Lösungen des fibrillären Myosins enthalten Mizelle, ebenso die des Fibrinogens.

G. Änderung der Wärmetönung bei Temperaturänderung.

Wie oben erwähnt, können bei Kettenpolymeren sehr erhebliche molare Wärmetönungen auftreten; dementsprechend können auch die Änderungen derselben recht erheblich sein und großen Einfluß auf das Gleichgewicht haben.

[18]) E. Wolff, Helv. chim. Acta **23**, 439 (1940).
[19]) Ch. G. Boissonnas, C. R. Soc. phys. Genève **53**, 40 (1936).
[20]) A. J. A. van der Wyk und O. Hagger, Helv. chim. Acta **23**, 484 (1940).
[21]) Zusammenfassung Helv. chim. Acta **23**, 488 (1940).
[22]) Unveröffentlicht.
[23]) K. H. Meyer, Ch. G. Boissonnas und E. Wolff, Helv. chim. Acta **23**, 430 (1940).
[24]) F. Kunze, Z. physik. Chem., Abt. A **188**, 90 (1940).
[25]) E. Steurer, Z. physik. Chem., Abt. A **190**, 1 (1941).
[26]) R. Signer und H. Mosimann, Helv. chim. Acta **24**, 1058 (1941).

Wir beobachteten z. B. im System Methylamylose—Benzylalkohol eine deutliche Temperaturabhängigkeit der partiellen Verdünnungswärme (Tabelle IV).

Tabelle IV. System: Benzylalkohol (1)—Methylamylose (2), Konzentration 0,991 Proz., Molekulargewicht ca. 60000.

t =	20	25	30	35	40	45° C
$\Delta\bar{H}_1$ =	—16	—10	—7,5	—6,5	—6	—5 millical/mol

Diese Änderungen müssen eine Änderung des Lösungszustandes zur Folge haben; im Falle der Methylamylose in Wasser fällt bei höherer Temperatur die Methylamylose aus der Lösung aus, ein Zeichen, daß nunmehr die Verdünnungswärme (Wärmeaufnahme) so groß ist, daß das Diffusionsbestreben nicht mehr ausreicht, um die durch die Wärmetönung hervorgerufene Entmischungstendenz zu kompensieren.

H. Bildung übersättigter, instabiler Lösungen.

Bei unseren Arbeiten über die Natur der beiden Stärkebestandteile — Amylose und Amylopektin — beobachteten wir, daß sie mit fortschreitender Fraktionierung und Reinigung ihre anfängliche Löslichkeit in Wasser fast ganz verlieren[27]). Bringt man sie auf einem Umweg in Lösung (z. B. durch Lösen in Alkali und darauf folgendes Neutralisieren), so geben sie zunächst klare Lösungen, die sich langsam trüben und schließlich das ganze Kohlenhydrat ausscheiden. Diese Ausscheidung verläuft um so langsamer, je weniger rein (d. h. weniger fraktioniert) das Material war; manche Präparate geben Lösungen, aus denen sich erst nach Wochen ein Niederschlag abscheidet.

Wenn auch solche Lösungen lange Zeit klar bleiben, so gehen in ihnen doch Veränderungen vor: sie werden gegen β-Amylase resistent. Diese „Alterung" der Lösungen beruht unzweifelhaft auf einem langsamen Aggregationsvorgang, der aus der zunächst molekulardispersen Lösung eine mizellare Lösung macht; im weiteren Verlauf treten Ultramikronen auf, schließlich trübt sich die Lösung.

Die Messung der Teilchengröße einer solchen metastabilen Amyloselösung ist von Lamm[28]) mit Hilfe der Ultrazentrifuge ausgeführt worden. Er fand alle möglichen Teilchengrößen, vom Molekulargewicht 20000 an bis zu mehreren Millionen; noch größere Partikel waren ebenfalls vorhanden.

Übersättigte Lösungen von Zellulose, in denen freie Moleküle und Assoziate vorkommen und gröbere Teilchen langsam entstehen, sind kürzlich von Lieser[29]) dargestellt worden. Es scheint, daß solche übersättigten Systeme oft in der belebten Natur vorkommen: das Inulin ist im Zellsaft der Knollen von Dahlien und Topinambur in derartiger Lösung vorhanden, ebenso das Fibroin in dem dickflüssigen Inhalt der Spinndrüse der Seidenraupe[30]). Auch das bei der Blutgerinnung aus Fibrinogen durch die Wirkung des Thrombins entstehende fibrilläre Fibrin ist zunächst in übersättigter Lösung, deren Übersättigung ebenso wie bei der Seidenfibroinlösung durch mechanische Einwirkung rasch aufgehoben wird.

Überblicken wir die im vorstehenden gegebene Übersicht, so stellen wir eine große Mannigfaltigkeit der Erscheinungen fest. Es erscheint demnach nicht angebracht, die Lösungen der Hochpolymeren und besonders die der Kettenpolymeren allzu schematisch zu behandeln und bei der Diskussion der Erscheinungen die Vielheit der Faktoren außer acht zu lassen.

Zusammenfassung.

1. Ausgehend von den in Lösungen niedermolekularer Stoffe obwaltenden Verhältnissen wird versucht, den Lösungszustand Hochpolymerer nach thermodynamischen Gesichtspunkten zu behandeln und aus der Wärmetönung das Vorhandensein von Solvaten, Assoziaten oder solvatisierten Assoziaten abzuleiten.

2. Es zeigt sich, daß bei niedermolekularen wie bei hochpolymeren Lösungen die Einteilung in endotherme und exotherme Systeme nicht ohne weiteres durchgeführt werden kann, da die Wärmetönung nicht nur der Größe, sondern auch dem Vorzeichen nach von der Konzentration einerseits und von der Temperatur andererseits abhängt. Diese Abhängigkeit muß bei Schlüssen auf den Lösungszustand mitberücksichtigt werden.

3. Die Lösungen von Kettenpolymeren weisen außerdem besondere, durch die große Zahl der Nachbarn bedingte Abweichungen auf: auch in hoher Verdünnung benehmen sich diese Lösungen wie Filze; globulär gebaute Hochpolymere zeigen diese Abweichungen nicht.

4. Aus diesen verschiedenen Tatsachen ergibt sich, daß die Deutung der Erscheinungen sich nicht mit Hilfe einer schematisierenden Theorie erreichen läßt.

[27]) K. H. Meyer, D. Bernfeld und E. Wolff, Helv. chim. Acta 23, 854 (1940).

[28]) O. Lamm in The Svedberg, Die Ultrazentrifuge (Dresden und Leipzig 1940), 402.

[29]) Th. Lieser, Kolloid-Z. 98, 142 (1942).

[30]) K. H. Meyer und J. Jeannerat, Helv. chim. Acta 22, 22 (1939).

Aus der Kolloidabteilung des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Leipzig.

Über die Fällungstitration von Azetylzellulose.

Von M. Takei (Tokio, z. Zt. Leipzig) und H. Erbring (Leipzig).

(Eingegangen am 6. Juli 1942)

1. In neuerer Zeit ist der Vorschlag gemacht worden, die Methode der Fällungstitration zur Bestimmung von Molekulargewichten hochmolekularer Stoffe zu benutzen. Diese Methode beruht darauf, daß die Löslichkeit und damit die Konzentration eines zur Fällung erforderlichen Nichtlösungsmittels in polymerhomologen Reihen mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Man verfährt hierbei in der Weise, daß zu einer gegebenen Menge der Lösung ein Fällungsmittel (Nichtlöser) zugesetzt und der Fällungspunkt bestimmt wird, bei dem das Ausfallen des gelösten Stoffes als gerade beginnende Trübung erkennbar wird. Untersucht man nach dieser Methode Stoffe innerhalb einer polymerhomologen Reihe, so ist zur Fällung des höhermolekularen Stoffes demgemäß weniger Fällungsmittel erforderlich als zur Fällung des niedrigermolekularen. Liegen nun einfache Verhältnisse vor zwischen Konzentration des Nichtlösers beim Fällungspunkt und Molekulargewicht des gelösten Stoffes, so ist es naheliegend, diese an sich einfache Methode als Analysenverfahren zur Ermittelung von Molekulargewichten hochmolekularer Stoffe auszuwerten. Dieses Verfahren würde zweifellos erhebliche Vorteile besitzen, da es leicht und schnell durchzuführen ist und nur geringe Substanzmengen erforderlich sind. Es ist in letzter Zeit angewandt worden von G. V. Schulz und Mitarbeitern bei Nitrozellulosen, Stärketriazetaten, Polystyrolen und Polymethakrylsäureestern[1]), von E. Husemann bei hydrolytisch abgebauten Glykogenen[2]) sowie von B. Jirgensons bei Abbauprodukten des Kaseins, Desaminokaseins und der Gelatine[3]). Eine quantitative Auswertung der Ergebnisse ist von G. V. Schulz[4]) vorgeschlagen worden, der das Löslichkeitsgleichgewicht als ein Verteilungsgleichgewicht zwischen zwei flüssigen Phasen auffaßt und für die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Konzentration des Fällungsmittels sowie vom Polymerisationsgrad Näherungsgleichungen aufstellte. Die theoretischen Überlegungen von Schulz gehen von der Annahme aus, daß im Augenblick der Fällung nicht sofort ein fester Bodenkörper sich ausscheidet, sondern die Lösung sich zunächst in zwei flüssige Phasen trennt. Eine derartige Erscheinung ist vor einigen Jahren bereits von H. Erbring u. K. Sakurada[5]) beobachtet worden. Diese Autoren stellten bei Fällungstitrationen von Polystyrol im Augenblick der Fällung das Auftreten mikroskopischer Flüssigkeitströpfchen fest, die schließlich zu einer zusammenhängenden Schicht sich vereinigten, deren Gehalt an Polystyrol bei variierendem Zusatz von Fällungsmittel sie ermittelten (siehe dortige Tabelle XIV und XV) und somit das Verteilungsgleichgewicht des Polystyrols in den beiden nicht mischbaren flüssigen Phasen experimentell bestimmten.

Wir haben nun von neuem Fällungstitrationen an Azetylzelluloselösungen durchgeführt, die in erster Linie der Frage galten, weitere Kenntnis über den Lösungszustand der Azetylzellulose in verschiedenen Lösungsmitteln zu erhalten. Hierüber soll anschließend berichtet werden. Es ist bereits unlängst von uns dargelegt worden, daß sowohl die viskosimetrischen wie dielektrischen Messungen an Azetylzelluloselösungen in sieben verschiedenen Lösungsmitteln darauf hinweisen, daß die Azetylzellulose je nach dem Lösungsmittel in einem verschiedenen Lösungszustand vorliegt[6]). Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten der einzelnen Lösungssysteme ist letzten Endes in der verschiedenen dielektrischen Beschaffenheit der Lösungsmittel und der damit zusammenhängenden Wechselwirkung der einzelnen Zelluloseketten unter sich (Assoziation) sowie mit den Molekülen des Lösungsmittels (Solvatation) zu suchen. Unseres Erachtens ist die Methode der Fällungstitration in besonderem Maße geeignet, Aufschluß über diese zweifellos wichtigen Eigenschaften der Azetylzellulose in Lösung zu geben.

2. Wir verwandten zu unseren Untersuchungen die gleiche Azetylzellulose wie bei unseren früheren Messungen (Diazetylzellulose mit einem Essigsäuregehalt von 53,2 Proz.). Als Lösungsmittel gelangten zur Anwendung: Azeton, Methyl-

[1]) G. V. Schulz und B. Jirgensons, Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 105 (1940); G. V. Schulz und A. Dinglinger, J. prakt. Chem. **158**, 136 (1941).

[2]) E. Husemann, J. prakt. Chem. **158**, 163 (1941).

[3]) B. Jirgensons, J. prakt. Chem. **159**, 303 (1942); **160**, 21 (1942); Kolloid-Z. **98**, 70 (1942).

[4]) G. V. Schulz, Z. physik. Chem., Abt. A **179**, 312 (1937).

[5]) H. Erbring und K. Sakurada, Kolloid-Z. **73**, 198 (1935).

[6]) H. Erbring und M. Takei, Kolloid-Z. **94**, 312; **96**, 336; **95**, 207, 322 (1941).

glykolazetat, Dioxan, Milchsäureäthylester, Essigsäureanhydrid, Anilin und Dichloressigsäure. Die Fällungstitration wurde im Zeiss schen Nephelometer durchgeführt, wobei wir uns nicht nur, wie sonst üblich, auf den eigentlichen Fällungspunkt festlegten, sondern den gesamten Trübungsverlauf bei Zusatz des Nichtlösers aufnahmen. Die Lösungen wurden zunächst als zweiprozentige Lösungen verwandt. Als Fällungsmittel wählten wir als erstes Methanol, das auch von anderen Forschern bevorzugt benutzt wurde. Die Temperatur der Lösungen betrug 18° C.

Als Fällbarkeit (γ^*) bezeichnen wir das Verhältnis zwischen dem Volumen des Fällungsmittels und dem Gesamtvolumen des Gemisches im Augenblick der Fällung. Werden z. B. v ccm Methanol zur Titration verwandt und a ccm Lösung vorgelegt, so beträgt

$$\gamma^* = \frac{v}{v + a}.$$

Die Ergebnisse sind in der Tabelle I enthalten.

Tabelle I. Abhängigkeit der zur Fällung notwendigen Methanolkonzentration (γ^*) von der Art des Lösungsmittels für Azetylzellulose (Konz. = 2 Proz.).

Lösungsmittel	γ^*
Azeton	0,68
Methylglykolazetat	0,69
Dioxan	0,71
Milchsäureäthylester	(0,50)
Essigsäureanhydrid	0,69
Anilin	0,74
Dichloressigsäure	0,69

Wir erhalten hierbei den überraschenden Befund, daß γ^* in allen untersuchten Lösungsmitteln einen praktisch konstanten Wert aufweist. Lediglich beim Milchsäureäthylester treffen wir auf eine größere Abweichung. Diese Konstanz beruht auf der entassoziierenden Wirkung des Alkohols. Auf eine derartige Wirkung homologer Alkohole gegenüber gelöster Azetylzellulose ist bereits früher von H. Erbring und K. Wenstöp[7]) aufmerksam gemacht worden, die die Trübung von Azetylzelluloselösungen bei Zufügung von Alkoholen bestimmten. Neuerdings hat E. Steurer[8]) durch osmotische Messungen sowie durch Bestimmung des Temperaturkoeffizienten der Viskosität an Lösungen von Äthylzellulose gleichfalls den entassoziierenden Einfluß von Äthanol auf gelöste Äthylzellulose nachgewiesen.

Tragen wir diesem lösungsändernden Einfluß des Methanols gegenüber Azetylzellulose Rechnung, so führt die gefundene Konstanz des γ^*-Wertes zu folgendem Ergebnis:

Bei Zufügung von Methanol zu Lösungen der Azetylzellulose tritt zunächst eine Dispergierung vorhandener Assoziate ein. Diese Entassoziation wird je nach dem von vornherein vorliegenden Lösungszustand der Azetylzellulose naturgemäß verschieden sein. Die Konstanz der γ^*-Werte würde somit bedeuten, daß nach Zufügung der ersten Methanolmengen Lösungen mit ungefähr analogem Zustand der gelösten Azetylzellulosemoleküle vorliegen, um so mehr, da auch größere Unterschiede in der Solvatation durch die anwesenden Alkoholmoleküle zum Teil ausgeglichen werden. Damit geben aber die Werte der Fällbarkeiten keinen zwingenden Aufschluß über den wirklichen Lösungszustand der Azetylzellulose in dem reinen Lösungsmittel. Würde man unter Heranziehung gleichkonzentrierter Lösungen polymerhomologer Reihen aus den γ-Werten, die linear vom reziproken Polymerisationsgrad abhängen, in diesen Fällen das Molekulargewicht bestimmen, so würden sich die errechneten Werte nicht auf die Ausgangslösung, sondern vielmehr auf ein Methanol enthaltendes Lösungsgemisch beziehen. Es wäre daher angebrachter, in diesem Falle anstatt von Molekulargewichten von Teilchengewichten zu reden. Trotz dieses Vorbehaltes bleibt jedoch der Wert der Fällungstitrationsmethode in dem Sinne bestehen, als es mit ihrer Hilfe möglich ist, Einblick in die keineswegs einfachen Lösungszustände hochmolekularer Stoffe zu nehmen.

3. Die bei Methanolzusatz angetroffenen Verhältnisse haben uns veranlaßt, die Fällungstitration der Azetylzelluloselösungen auch mit nichtpolaren Fällmitteln durchzuführen, da anzunehmen war, daß der Lösungszustand der Azetylzellulose bei Zufügung geringer Mengen dieser Fällmittel weniger starke Änderungen erleiden würde. Wir verwandten als Fällmittel Benzol und Heptan. Beide Nichtlöser wurden aus Mikrobüretten zur Azetylzelluloselösung gegeben.

Bei Verwendung von Benzol wurde mitunter beobachtet, daß beim Fällungspunkt nicht immer gut erkennbare Trübungen auftraten, sondern daß die Azetylzellulose in Form durchsichtiger gequollener Flöckchen (oder Tröpfchen?) ausfiel. Trotzdem ließ sich jedoch der Fällungspunkt infolge Ansetzens dieser Gelflöckchen an den Glaswandungen hinreichend gut feststellen. Solche

[7]) H. Erbring und K. Wenstöp, Kolloid-Z. 85, 347 (1938).

[8]) E. Steurer, Z. physik. Chem. 190, 1, 16 (1941).

Beobachtungen wurden gemacht bei Lösungen in Dichloressigsäure, Milchsäureäthylester, Essigsäureanhydrid und Anilin. Dieser Fällvorgang steht in Analogie zu der oben erwähnten Annahme, daß der Bodenkörper im ersten Stadium der Fällung als feinste Flüssigkeitströpfchen sich ausscheiden sollte. Bei Verwendung von Heptan konnten die γ^*-Werte für Essigsäureanhydrid und Anilin nicht ermittelt werden, da die Mischbarkeit innerhalb des erforderlichen Konzentrationsgebietes hier eine begrenzte ist. Auf jeden Fall liegen sie jedoch oberhalb 0,11 und 0,14.

Tabelle II. Abhängigkeit der zur Fällung notwendigen Benzol- und Heptankonzentration (γ^*) von der Art des Lösungsmittels für Azetylzellulose (Konz. = 2 Proz.).

Lösungsmittel	γ^* (Benzol)	γ^* (Heptan)
Azeton	0,23	0,06
Methylglykolazetat	0,17	0,07
Dioxan	0,17	0,10
Milchsäureäthylester	0,63	0,23
Essigsäureanhydrid	0,60	(>0,11)
Anilin	0,58	(>0,14)
Dichloressigsäure	~0,80	0,34

Aus Tabelle II geht ein völlig andersartiges Fällungsverhalten hervor, verglichen mit dem bei Methanol. Man kann hier die sieben untersuchten Lösungen offensichtlich in drei Gruppen einteilen. Zur ersten Gruppe gehören Azeton, Methylglykolazetat und Dioxan. Bei diesen Lösungsmitteln treffen wir γ^*-Werte an, die im Mittel für Benzol ~0,20 betragen. Es schließen sich hieran an die Lösungsmittel Milchsäureäthylester, Essigsäureanhydrid und Anilin, bei denen die γ^*-Werte ein Mehrfaches, etwa 0,6, betragen. Als Lösungsmittel mit dem höchsten γ^*-Wert folgt schließlich Dichloressigsäure. Durchaus analoge Verhältnisse liegen vor bei der Fällungstitration mit dem aliphatischen Fällmittel Heptan. Auch hier ist die Dreiteilung vorhanden. Essigsäureanhydrid und Anilin besitzen bei Heptanfällung auf jeden Fall γ^*-Werte, die außerhalb der ersten Fällgruppe liegen und der Mittelgruppe zuzuordnen sind.

Die Einteilung der Lösungsmittel in drei Klassen mit Änderungen ihrer Schwerpunkte für die γ^*-Werte bedeutet, daß der Lösungszustand der Azetylzellulose in den betrachteten Lösungsmitteln beträchtliche Unterschiede aufweist. Während zur Fällungstitration bei Verwendung von Benzol innerhalb der ersten Gruppe für 5 ccm der Lösung im Mittel etwa 1 ccm Fällmittel benötigt werden, springt die Benzolmenge bei der Mittelgruppe auf 8 ccm und bei Dichloressigsäure auf etwa 20 ccm. Diese Differenzierung bei Verwendung nichtpolarer aromatischer wie aliphatischer Fällmittel findet ihre Erklärung in dem verschiedenen Grad von Assoziation und Solvatation der Azetylzellulose je nach dem verwandten Lösungsmittel. Dieses unterschiedliche Verhalten gegenüber Methanol zeigt somit, daß man bei Verwendung von Benzol als Titrationsflüssigkeit für Lösungen von Azetylzellulose der Erkennung des Lösungszustandes der Zellulose in diesen Lösungen erheblich näher kommt als bei Verwendung von Methanol.

Wir sind nun geneigt, in der ersten Lösungsmittelklasse nur eine geringe Solvatation, hingegen eine stärkere Assoziation der Azetylzellulosemoleküle anzunehmen (bezogen auf die gewählte Konzentration), in Dichloressigsäure dagegen eine größere Solvatation und nur eine geringe Assoziation. Diese Annahme findet durch weitere Messungen ihre Bestätigung.

4. Wir haben in einer vorangehenden Veröffentlichung[9]) auf dielektrischem Wege die Anzahl der durch primäre Solvatation von der Azetylzellulose pro C_6-Gruppe gebundenen Lösungsmittelmoleküle bestimmt und gelangten zur Aufstellung sog. Solvatationszahlen. In Tabelle III sind diese Werte mitgeteilt. Die Solvatationszahlen bedeuten hierbei die pro 1 g Azetylzellulose in primärer Solvatation gebundenen Gramm Lösungsmittel.

Tabelle III. Solvatationszahlen für Azetylzellulose (dielektrisch bestimmt).

Lösungsmittel	Solvatationszahl
Azeton	0,97
Methylglykolazetat	(1,73)
Milchsäureäthylester	1,58
Essigsäureanhydrid	1,58
Anilin	(2,52)
Dichloressigsäure	2,42

Wenn man von einigen Abweichungen, wie insbesondere bei Methylglykolazetat und Anilin, absieht, so kommt man zu befriedigenden Übereinstimmungen mit den Ergebnissen der Fällbarkeit. In Azeton treffen wir auf eine geringe Solvatation, in Dichloressigsäure dagegen auf eine mehr als doppelt so hohe. Man darf nicht erwarten, daß die Parallele zwischen Solvatationszahlen und

[9]) H. Erbring und M. Takei, Kolloid-Z. 96 336 (1941).

Fällbarkeitswerten innerhalb der gesamten Lösungsmittelreihe vollständig ist, wenn man berücksichtigt, daß es sich bei den ersteren nur um die an der Oberfläche festgebundenen Lösungsmittelmoleküle handelt, wobei definitionsgemäß durch den Solvatationsvorgang jedes Partialmoment der Azetylzellulose zu Null kompensiert wird. Locker gebundene Lösungsmittelmoleküle (etwa infolge Knäuelung der Teilchen) werden hierbei nicht erfaßt. Auch muß man bedenken, daß den dielektrisch ermittelten Solvatationsanteilen das Bezugssystem Dioxan zugrunde liegt. Hält man sich diese Einschränkungen vor Augen, so ist ein Zusammenhang, insbesondere bei Betrachtung der Extreme Azeton und Dichloressigsäure, unverkennbar.

5. Weitere Aufklärung über den oben zugrunde gelegten Entassoziationsvorgang bei Zufügung von Methanol zu Lösungen von Azetylzellulose erhält man, wenn man sich den Trübungsverlauf innerhalb der ersten Methanolzugaben genauer ansieht. Man trifft hierbei nämlich bei Lösungen in Azeton, Methylglykolazetat und Dioxan zunächst auf eine Trübungsabnahme, wobei die Abnahme in der gegebenen Reihenfolge nicht nur schwächer wird, sondern sich auch zu immer kleineren Volumkonzentrationen an Methanol verschiebt (Fig. 1). Bei den anderen Lösungen wird eine derartige Erscheinung nicht angetroffen. Die Abnahme ist unvergleichlich stärker als etwa einem Verdünnungseffekt entsprechen würde, da sie sich außerdem auf die erwähnten Lösungsmittel beschränkt. In der Fig. 1 sind lediglich die Methanolkonzentrationen jenseits des Fällungspunktes wiedergegeben, bei denen also der Trübungsanstieg noch

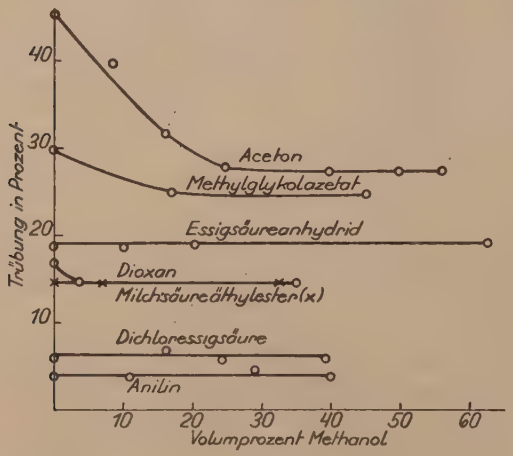


Fig. 1

nicht beobachtet wird. Die beobachteten Trübungsänderungen bei Zufügung der ersten Methanolmengen sind auf Grundlage stattfindender Aufspaltungen vorhandener Assoziate, die in diesen Lösungen angenommen werden müssen, durchaus erklärlich.

Letztere Annahme findet auch durch folgende Überlegung eine Bestätigung. Trifft es zu, daß man um so weniger Fällmittel bis zum Ausfallen des Stoffes benötigt, je größere Assoziationskomplexe in der Lösung bei geringer Solvatation bereits von vornherein vorgebildet sind, so müßte man mit fortschreitender Entassoziierung zu immer höheren γ^*-Werten kommen. Wir haben diesen Vorgang verfolgt. Wir haben also zu einer Azetylzelluloselösung in Azeton steigende Mengen Methanol gegeben und diese Lösungen mit Benzol titriert (die Azetylzellulosekonzentration war stets konstant = 2 Proz.). Hierbei beobachteten wir, wie zu erwarten, mit fortschreitender Entassoziierung infolge Anwesenheit von Methanol und damit steigender Stabilisierung ein Zunehmen der γ^*-Werte bis zur Erreichung eines konstanten Endwertes[10]). Damit ist aber nochmals gezeigt, daß man bei Methanoltitration den eigentlichen Lösungszustand der Azetylzellulose in der zu titrierenden Lösung aufgibt und die Ergebnisse der Titration sich auf einen höheren Dispergierungszustand für Azetylzellulose beziehen, als er in dem reinen Lösungsmittel ursprünglich vorliegt. Bei Benzoltitrationen kommt man hingegen dem Lösungsverhalten der Azetylzellulose in dem zu untersuchenden Löungsmittel erheblich näher.

5. Da die von uns verwandte Azetylzellulose als uneinheitlicher Stoff aufzufassen ist, prüften wir, wie der Fällungsverlauf bei Erfassung sämtlicher Fraktionen sich darstellt. Das Ergebnis zeigt Tabelle IV und Fig. 2.

Die Werte zeigen, daß bei den Lösungen mit den kleinen γ^*-Werten der gesamte Fällungsvorgang bis zur völligen Ausfällung der letzten Fraktionen sich innerhalb eines sehr viel engeren Konzentrationsbereiches vollzieht gegenüber den Lösungen mit den größeren γ^*-Werten. Auch dieser Befund stellt eine Bestätigung unserer früheren Ausführungen dar. Lösungen mit den kleinsten γ^*-Werten enthalten höher assoziierte Sekundärteilchen, die schwächer solvatisiert sind, als Lösungen mit den größeren γ^*-Werten.

7. Es war naheliegend, die für die verschiedenen Lösungsmittel erhaltenen Fällbarkeitswerte in Verbindung zu bringen mit Viskositätsmessun-

[10]) Unveröffentlichte Versuche, über die später berichtet wird.

Tabelle IV. Fällungsverlauf für Azetylzellulose in verschiedenen Lösungsmitteln bei Austitration mit Benzol. [Bezogen auf 5 ccm Lösung (2 Proz.).]

Benzol (ccm)	Azetylzellulose (Proz.)	Benzol (ccm)	Azetylzellulose (Proz.)
Dioxan ($\gamma^* = 0{,}17$)		Methylglykolazetat ($\gamma^* = 0{,}17$)	
1,9	53	2,2	55
3,9	92	4,2	89
5,9	98	6,2	98
7,9	100	8,2	100
Essigsäureanhydrid ($\gamma^* = 0{,}60$)		Milchsäureäthylester ($\gamma^* = 0{,}63$)	
7,5	33	9	36
9,5	48	11	51
11,5	66	13	67
13,5	82	15	77
15,5	90	17	82

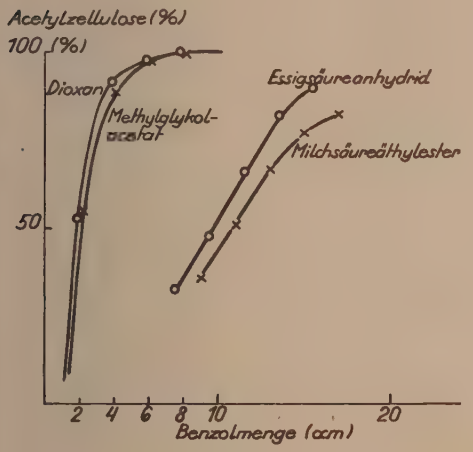


Fig. 2

gen an diesen Lösungen. Für höhere Azetylzellulosekonzentrationen sind derartige Messungen bereits früher von uns durchgeführt worden[11]). Die Ergebnisse sind jedoch in dem vorliegenden Zusammenhang nicht eindeutig verwertbar. Wir haben deshalb für drei Lösungen, nämlich für Azeton, Milchsäureäthylester und Dichloressigsäure, im Gebiete kleiner Azetylzellulosekonzentrationen die Viskositäten nochmals gemessen und die $\frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte gegen c aufgetragen (Fig. 3). Hierbei erhalten wir für Dichloressigsäure den höchsten Wert für $\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$, für Azeton den niedrigsten.

[11]) M. Takei und H. Erbring, Kolloid-Z. 95, 207 (1941).

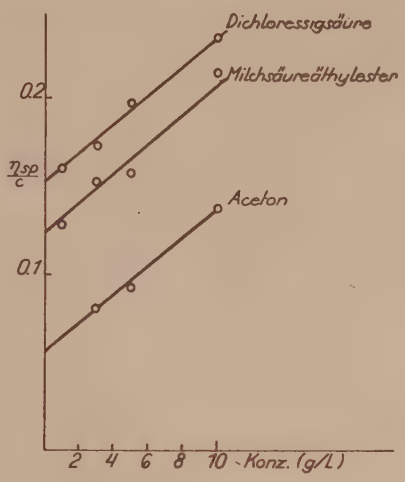


Fig. 3

Auf eine weitere Diskussion der Viskositätsergebnisse soll hier nicht eingegangen werden. Es ist lediglich von Interesse hervorzuheben, daß Dichloressigsäure mit dem höchsten γ^*-Wert und der größten Solvatationszahl auch den größten Limeswert $\frac{\eta_{sp}}{c}$ aufweist, und daß Azeton in jedem dieser Fälle geringste Werte besitzt.

Zusammenfassung.

1. Azetylzellulose, gelöst in sieben verschiedenen Lösungsmitteln, wird mit Methanol titriert. Die γ^*-Werte zeigen eine Konstanz in allen Lösungsmitteln. Diese Konstanz wird auf die entassoziierende Wirkung des Methanols zurückgeführt.

2. Bei Titration mit Benzol und Heptan lassen sich die Lösungen nach drei Klassen ordnen. Die Lösungen mit den kleinsten γ^*-Werten (etwa 0,2 für Benzol) sind: Azeton, Methylglykolazetat und Dioxan. Hieran schließen sich an: Milchsäureäthylester, Essigsäureanhydrid und Anilin ($\gamma^* = \sim 0{,}60$). Das Lösungsmittel mit dem höchsten γ^*-Wert (0,80) ist Dichloressigsäure. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten ist in der Ausbildung von Sekundärteilchen verschiedener Struktur zu suchen. In der ersten Gruppe wird man nur eine geringe Solvatation, hingegen eine stärkere Assoziation von Azetylzellulosemolekülen anzunehmen haben, in der letzten Gruppe (Dichloressigsäure) jedoch eine höhere Solvatation und nur geringe Assoziation.

3. Die dielektrisch ermittelten Solvatationszahlen stehen bis auf geringe Ausnahmen in Übereinstimmung mit den γ^*-Werten.

4. Der entassoziierende Einfluß von Methanol bei Zufügung zu Azetylzelluloselösungen wird an Hand von Trübungskurven nachgewiesen.

5. Die Austitration aller Fraktionen mit Benzol zeigt für Lösungen mit den kleinsten γ^*-Werten, wie erwartet, einen Fällungsbereich, der sich auf ein engeres Konzentrationsgebiet erstreckt als bei Lösungen mit größeren γ^*-Werten.

6. Die $\lim_{c \to 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$-Werte für Dichloressigsäure, Milchsäureäthylester und Azeton werden ermittelt. Dichloressigsäure zeigt den höchsten Wert, Azeton den kleinsten.

7. Die Ergebnisse zeigen, daß man aus den Fällbarkeitswerten der Azetylzellulose mit Methanol nicht rückschließen kann auf den Lösungszustand in den Ausgangslösungen. Bei Titration mit Benzol kommt man dagegen diesem ursprünglichen Lösungszustand erheblich näher.

* * *

Die Verfasser danken Herrn Prof. Ostwald für sein Interesse an vorliegender Arbeit.

Aus der technischen Abteilung Verfahrenstechnik der I.G. Farbenindustrie A.G., Werk Höchst a. Main.

Elastizität und Viskosität kautschukartiger Körper.

Von W. Brenschede (Frankfurt/M.-Höchst).

(Eingegangen am 20. Juli 1942)

Es ist eine bekannte Tatsache, daß kautschukartige Natur- und Kunststoffe der elastischen Verformung einen um so größeren Widerstand entgegensetzen, je schneller die Verformung ausgeführt wird. Es läge demnach nahe, dieses Verhalten phänomenologisch durch einen von der Beanspruchungszeit abhängigen Elastizitätsmodul auszudrücken. Obwohl in der Literatur Ansätze über ein solches Vorgehen vorhanden sind[1]), ist dieser Weg noch nicht konsequent beschritten worden. Die Gründe dafür liegen einmal in der Schwierigkeit einer exakten Definition, zum andern in der meist vertretenen Ansicht, daß zu einem tieferen Verständnis des deformationsmechanischen Verhaltens diesen Körpern außer einer Elastizität auch eine Viskosität oder Plastizität zuzuschreiben sind. Die Berechtigung zu dieser Auffassung leuchtet ein, wenn man bedenkt, daß es im Wesen der viskosen oder plastischen Stoffe liegt, ihrer Deformation einen mit der Deformationsgeschwindigkeit wachsenden Widerstand entgegenzusetzen. Auch die Erscheinungen der elastischen Nachwirkung und des Deformationsrestes unterstützen diese Ansicht. Bisher ist es jedoch noch nicht gelungen, aus einem Elastizitätsmodul E, einer Viskosität η und selbst ein oder zwei weiteren Materialkonstanten einen allgemeingültigen Ansatz zu bilden. Es ist daher von Interesse zu untersuchen, ob die Einführung eines zeitabhängigen Elastizitätsmoduls nicht doch eine zweckmäßige und klare, wenigstens äußerliche Beschreibung der zugrunde liegenden Körperklasse ermöglicht.

Zum Wesen der elastischen Verformung gehört in erster Linie die Forderung, daß die Verformungsarbeit als potentielle Energie gespeichert wird und daß diese zu jeder Zeit bei der Rückformung wieder freigemacht werden kann. Dieser Vorgang wird in der Regel durch das Hooke sche Gesetz beherrscht — wenigstens innerhalb gewisser Grenzen —, das die Proportionalität zwischen äußerer Kraft und Deformation ausdrückt. Die Definition eines zeitabhängigen Elastizitätsmoduls bedingt nun für die obige Forderung eine wesentliche Einschränkung. Diese lautet nunmehr: Die bei der Verformung in den Körper hineingesteckte Arbeit ist nur dann wieder frei verfügbar, wenn die Rückformung unmittelbar im Anschluß an die Verformung stattfindet und in einer ebenso großen Zeitspanne erfolgt, wie die Verformung selbst. Denn würde der Körper im verformten Zustand längere Zeit verweilen oder nähme die Rückformung einen wesentlich größeren Zeitraum ein, so ginge ein erheblicher Teil der gespeicherten potentiellen Energie infolge des Abklingens der Spannung verloren. Ist dagegen die Forderung erfüllt, so werden diese Verluste auf ein Minimum herabgesetzt, ohne allerdings ganz vermeidbar zu sein, da sie mit der Zeitabhängigkeit des E-Moduls voraussetzungsgemäß verknüpft sind. Sie sind als Hystereseverluste bzw. dynamische Dämpfung charakteristisch für jeden kautschukartigen Körper.

[1]) Hauk und Neumann, Naturwiss. **26**, 365 (1928); H. Roelig, Kautschuk **15**, 7 (1939) und **18**, 1 (1942).

Haben wir mit dieser knappen Definition den Charakter einer elastischen Deformation im wesentlichen gewahrt, so bliebe noch der Nachweis zu führen, daß auch das Hookesche Gesetz unter diesen veränderten Bedingungen in den zu erwartenden Grenzen erhalten bleibt und somit ein Elastizitätsmodul das mechanische Verhalten des Körpers bestimmt. Wir müssen also versuchen festzustellen, ob die Proportionalität zwischen angewandter Kraft und Deformation in allen Fällen gegeben ist, in denen die Deformation innerhalb einer festgesetzten Zeitspanne erfolgt. Dabei ist von vornherein mit einer gewissen Unschärfe zu rechnen, die daher rührt, daß die Deformation in der Praxis nicht immer nach demselben Zeitgesetz erfolgen wird. Eine sinusförmig fortschreitende Bewegung wird ein etwas anderes Ergebnis zeitigen als eine gleichförmige usw. Auf diese Frage kommen wir jedoch weiter unten zurück.

Versuche mit langzeitiger Beanspruchung des Prüfkörpers.

Roelig hat an Hand eines umfangreichen Materials das elastische Verhalten von Weichgummi bei statischer Druckbelastung untersucht[2]). Zylindrische Prüfkörper von 20 mm Durchmesser und 20 mm Höhe wurden mit bestimmten Gewichten belastet und die Deformation in Abhängigkeit von der Belastungszeit gemessen. Für die kürzeste noch meßbare Belastungsdauer von 1 Sekunde zeigt der Verfasser in einem Diagramm die Abhängigkeit der Verformung von der Belastung an 6 verschiedenen Gummiqualitäten. Die Proportionalität ist danach bis zu einer etwa 30proz. Deformation gegeben. Aber auch für wesentlich längere Belastungszeiten bleibt die Beziehung erhalten, wie man aus dem Befund entnehmen kann, daß die prozentuale Nachwirkung (Fließen) im Anschluß an die erste Belastungssekunde nahezu unabhängig von der Belastung ist. Die Ergebnisse an einer gefüllten Buna S-Mischung sind noch einmal auf Grund eigener Versuche in Fig. 1 veranschaulicht. Sie wurden an zylindrischen Proben von einigen mm Höhe und einigen mm Durchmesser im Höppler-Konsistometer bei 20° C durchgeführt. Die Probe wurde mit einem Gewicht belastet und die Zusammendrückung in Abhängigkeit von der Belastungszeit gemessen (der Elastizitätsmodul ist zu ermitteln aus dem Neigungstangens der Kurve).

Der Bereich der Untersuchungen sollte jedoch auch auf gummiähnliche, nicht vulkanisierbare Kunststoffe ausgedehnt werden. Die Messungen an einigen weichen Igelit- und Movitalmischungen sind in den Fig. 2—5 dargestellt. Man erkennt, daß bei diesen Kunststoffen Abweichungen von der Geradlinigkeit schon bei geringeren Deformationen auftreten. Beschränkt man sich daher auf geringere Deformationsgrade, so scheint es auch hier angängig zu sein, von einem von der Zeit der Belastung abhängigen Elastizitätsmodul zu sprechen. Die unvermeidlichen Hystereseverluste

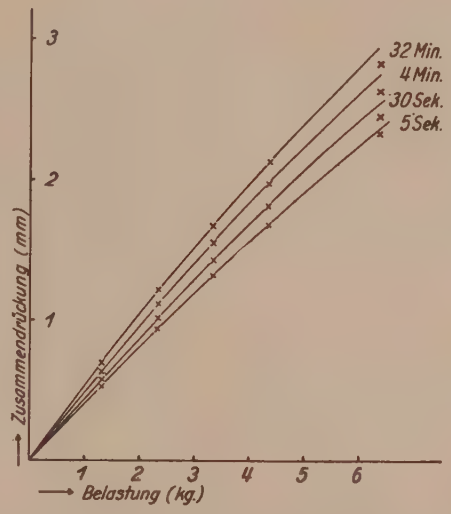


Fig. 1. Deformation in Abhängigkeit von der Belastung bei vier verschiedenen Belastungszeiten. Material: Gefüllte Buna-S-Mischung. Zylindrische Probe: Höhe 6,10 mm; Durchmesser 5,75 mm. Temperatur 20° C.

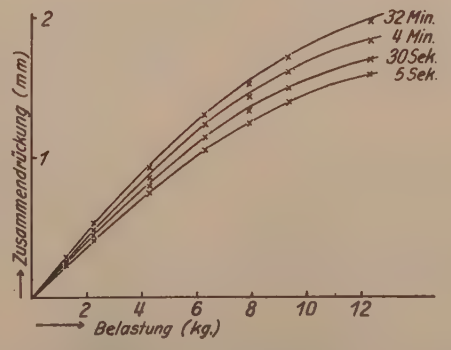


Fig. 2. Deformation in Abhängigkeit von der Belastung bei vier verschiedenen Belastungszeiten. Material: Igelit/Trikresylphosphat 50 : 50. Zylindrische Probe: Höhe 5,8 mm; Durchmesser 9,4 mm. Temperatur 20° C.

[2]) Roelig, Kautschuk 18, 1 (1942).

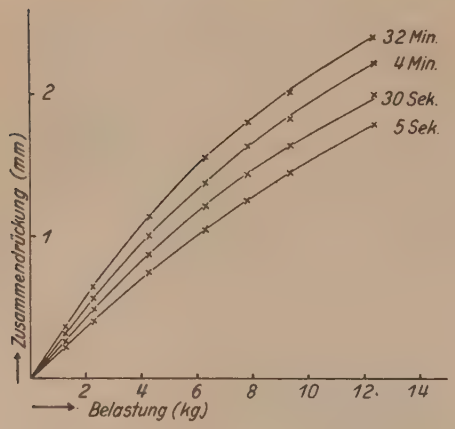


Fig. 3. Deformation in Abhängigkeit von der Belastung bei vier verschiedenen Belastungszeiten. Material: Igelit/Trikresylphosphat 60 : 40. Zylindrische Probe: Höhe 6,50 mm; Durchmesser 6,60 mm. Temperatur 20° C.

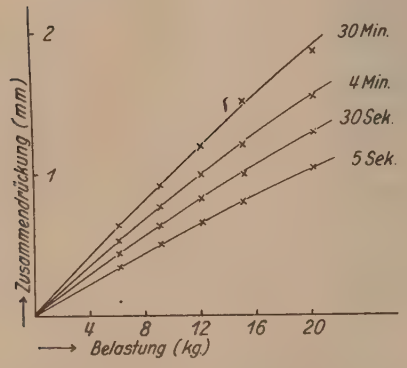


Fig. 4. Deformation in Abhängigkeit von der Belastung bei vier verschiedenen Belastungszeiten. Material: Movital/Weichmacher. Zylindrische Probe: Höhe 6,00 mm; Durchmesser 8,35 mm. Temp. 20° C.

beim Be- und Entlasten nehmen zwar bei dieser Körperklasse ein beachtliches Maß an, und der Deformationsrest bzw. plastische Anteil der Deformation kann merklich in Erscheinung treten. Wir wollen diese Effekte aber im Rahmen unserer Gesamtbetrachtung als natürliche Folge einer für die Kunststoffe besonders starken Zeitabhängigkeit des Elastizitätsmoduls auffassen. Zur Vervollständigung des Bildes werden im nächsten Abschnitt Messungen bei wesentlich kürzeren Belastungszeiten gebracht, die dann zusammen mit diesen Ergebnissen einer gemeinsamen Diskussion dienen.

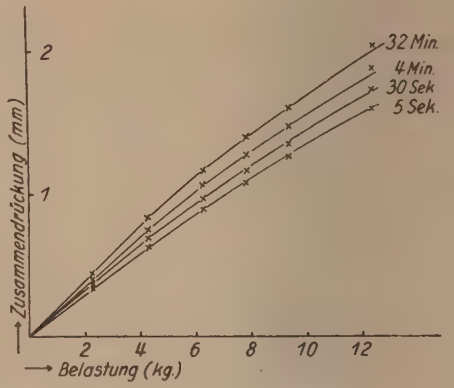


Fig. 5. Deformation in Abhängigkeit von der Belastung bei vier verschiedenen Belastungszeiten. Material: Movital/Weichmacher. Zylindrische Probe: Höhe 5,8 mm; Durchmesser 9,5 mm. Temp. 20° C.

Versuche mit kurzzeitiger Beanspruchung des Prüfkörpers.

Die Ausdehnung der oben beschriebenen Versuche nach kürzeren Belastungszeiten erfordert die Anwendung anderer Verfahren. Zweifellos dürfte für diese Untersuchung die dynamische Methode der Wechselbeanspruchung am besten geeignet sein. Es liegen jedoch zur Zeit nur wenig brauchbare dynamische Messungen vor. Roelig[3]) hat bei Frequenzen bis zu 17 Hz Druckzusammendrückungsdiagramme an Gummizylindern verschiedener Sorten aufgenommen. Wie aus seinen Darstellungen hervorgeht, ist die Weg-Kraftkurve innerhalb eines Verformungsbereiches von mindestens 20 Proz. als geradlinig zu bezeichnen. Der Verfasser spricht daher mit Recht von einem dynamischen E-Modul und findet durch Vergleich mit dem statisch gemessenen *E*-Modul, daß ersterer um einen Faktor 1,2 bis 3,9 höher liegt.

Im Rahmen unserer Arbeiten war es von Interesse, einerseits Meßwerte bei noch kürzeren Belastungszeiten zu erhalten, andererseits die Untersuchungen auch auf gummiähnliche Kunststoffe auszudehnen. Zu diesem Zweck kam eine abweichende Methode zur Anwendung, die sich mit einfachen Mitteln ausführen ließ. Der zylindrische Prüfkörper wurde durch ein fallendes Gewicht kurzzeitig belastet und die maximale Zusammendrückung mit einer besonderen Vorrichtung fixiert und gemessen. Die Fallgewichte, die zwischen 23 und 2650 g lagen, waren in einer Schiene geführt und konnten aus Fallhöhen bis zu 250 cm ausgelöst werden. Bei Anwendung der größeren Fallgewichte wurde die maximale Pres-

[3]) Roelig, Kautschuk **15**, 7 (1939).

sung durch eine gleichzeitig stattfindende Stauchung dünnwandiger Bleiringe bestimmt, die den Prüfkörper konzentrisch umgaben. Dabei war die Wandstärke[4]) so bemessen, daß die Stauchung nur einen vernachlässigbaren Anteil der Fallenergie verzehrte. Bei kleineren Fallgewichten, bei denen diese Forderung nicht mehr sicher erfüllt war, wurden zwei senkrecht in Plastilin steckende dünne Stahlnadeln verwandt, die die tiefste Fallhöhe fixierten. Die Knetmasse Plastilin und das Blei haben für diese Beanspruchungszeiten noch rein plastischen Charakter. Die Stauchung der Bleizylinder bzw. die Eindrucktiefen der Stahlnadeln wurden mit einem Dickenmeßgerät bestimmt, das eine Ablesung auf $^1/_{100}$ mm erlaubte. Die Anordnung unter Verwendung der Nadeln veranschaulicht Fig. 6.

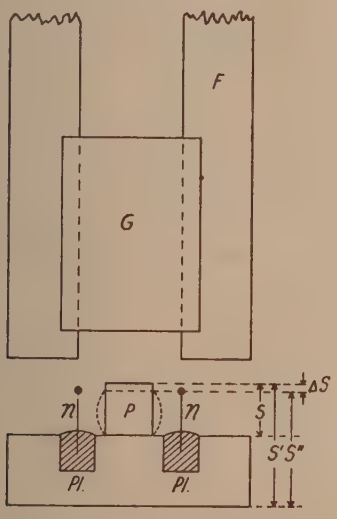


Fig. 6. Anordnung zur Messung des Elastizitätsmoduls bei kurzer Belastungszeit.

G	Fallgewicht	S	Höhe des Prüfkörpers
F	Führungsschiene	S′	Relative Höhe desselb.
P	Prüfkörper	S″	Relative Nadelhöhe
Pl	Plastilinfüllung	S′—S″ = ΔS	Zusammendrückung
n	Stahlnadeln		

Tabelle I zeigt alle Meßdaten eines Versuches, bei dem der gleiche Prüfkörper mit zunehmenden Fallhöhen gedrückt wurde. Die Versuchstemperatur betrug stets etwa 20° C.

Die Gültigkeit des Hooke'schen Gesetzes drückt sich aus in der Konstanz der Werte $\frac{h}{\Delta s^2}$, da im Falle der verlustfreien Überführung der

[4]) Wandstärke 0,2 mm, Durchmesser 12 mm.

Tabelle I.

Material: Gefüllte Buna S-Mischung
Durchmesser des Prüfkörpers $d = 1{,}060$ cm
Höhe des Prüfkörpers $s = 1{,}175$ cm
Relative Höhe des Prüfkörpers $s' = 2{,}675$ cm
Fallgewicht $m = 107{,}2$ g

Fallhöhe h (cm)	relative Nadelhöhe (cm)		mittlere Zusammendrückg. Δs (cm)	$\frac{h}{\Delta s^2}$ (cm^{-1})
10	2,535	2,558	0,129	$6{,}0 \cdot 10^2$
20	2,478	2,492	0,190	5,5
30	2,420	2,452	0,239	5,2
40	2,382	2,402	0,282	5,0
50	2,345	2,376	0,315	5,0
60	2,324	2,345	0,340	5,2
70	2,298	2,306	0,371	5,1
80	2,252	2,296	0,401	5,0
90	2,237	2,258	0,428	4,9
100	2,219	2,235	0,453	4,9

Fallenergie des Gewichtes in potentielle Energie des Prüfkörpers die folgende Beziehung gilt:

$$m \cdot g \cdot h = \frac{1}{2} E \Delta s^2 \frac{q}{s} \qquad (1)$$

$$\text{bzw. } \frac{h}{\Delta s^2} = \frac{E \cdot q}{2 m g \cdot s} . \qquad (2)$$

Hierin bedeuten g die Erdbeschleunigung, E der Elastizitätsmodul (dyn/cm^2), h die Fallhöhe, m das Fallgewicht, s die Probenhöhe, Δs die Zusammendrückung und q der Probequerschnitt.

In Tabelle II sind Versuchsergebnisse an demselben Material unter Verwendung verschiedener Fallgewichte und Probenabmessungen zusammengefaßt.

Die Tabelle zeigt einmal hinreichend konstante $\frac{h}{\Delta s^2}$-Werte innerhalb jeder Versuchsreihe. Lediglich die ersten eins bis zwei Werte liegen durchweg höher, wofür weiter unten eine plausible Erklärung gegeben wird. Darüber hinaus ist eine weitgehende Unabhängigkeit des ermittelten E-Moduls von der Probenabmessung festzustellen.

Unsere Voraussetzung, nämlich der verlustfreie Übergang der Fallenergie in die potentielle Energie des Prüfkörpers bedarf nachträglich einer Einschränkung. Man gewinnt einen Anhaltspunkt über die tatsächlich abzusetzenden Verluste, wenn man die Rückprallhöhen der Fallgewichte beachtet. Sie betrugen z. B. bei den in Tabelle II aufgeführten Versuchen rund 40 Proz., wenn man von den niedrigsten Fallhöhen 10 und 20 cm absieht. Die nach einer dynamischen Methode bestimmten materialeigenen Dämpfungsverluste bei gleicher Beanspruchungsart betrugen dagegen nur etwa 25 Proz.[5]). Man kann also

[5]) Nach einer von Dr. H. Roelig, Leverkusen, freundlicherweise für uns ausgeführten Messung.

Tabelle II. Werte für $\frac{h}{\Delta s^2}$ (cm^{-1}) bei verschiedenen Probenabmessungen und Fallgewichten.

Material: Gefüllte Buna S-Mischung. Fallgewicht m in g, Probenhöhe s in cm, Probenquerschnitt q in cm^2. Die größte Zusammendrückung innerhalb jeder Versuchsreihe ist unter Δs (max) aufgeführt.

Fallhöhe (cm)	$m = 46{,}2$ $s = 0{,}685$ $q = 0{,}375$	22,9 0,670 0,364	76,2 0,690 0,375	76,2 1,175 0,882	107,2 1,175 0,882	46,2 0,700 0,865	22,9 0,480 0,364
10	$(9{,}3 \cdot 10^2)$	$(20{,}4 \cdot 10^2)$	$4{,}8 \cdot 10^2$	$(9{,}1 \cdot 10^2)$	$(6{,}0 \cdot 10^2)$	$(27{,}0 \cdot 10^2)$	$(38{,}5 \cdot 10^2)$
20	8,8	15,2	5,2	(8,9)	(5,5)	20,8	(31,3)
30	8,9	16,7	5,1	8,0	5,2	23,0	27,3
40	8,8	17,5	5,2	7,7	5,0	19,6	24,7
50	8,4	17,3	5,4	7,7	5,0	23,5	29,1
60	8,3	16,6	—	7,5	5,2	21,3	25,3
70	8,6	18,2	—	7,3	5,1	22,1	24,5
80	8,3	17,3	—	7,4	5,0	21,3	21,0
90	—	15,9	—	7,6	4,9	22,5	—
100	—	14,6	—	7,7	4,9	20,9	—
Mittelwert	$8{,}6 \cdot 10^2$	$16{,}6 \cdot 10^2$	$5{,}2 \cdot 10^2$	$7{,}6 \cdot 10^2$	$5{,}0 \cdot 10^2$	$21{,}7 \cdot 10^2$	$26{,}2 \cdot 10^2$
Δs (max)	0,310	0,257	0,304	0,365	0,453	0,219	0,195
E (kg/cm²)	$1{,}5 \cdot 10^2$	$1{,}4 \cdot 10^2$	$1{,}5 \cdot 10^2$	$1{,}5 \cdot 10^2$	$1{,}4 \cdot 10^2$	$1{,}6 \cdot 10^2$	$1{,}6 \cdot 10^2$

folgern, daß von dem nach unserer Methode bestimmten Gesamtverlust von 60 Proz. rund 35 Proz. nicht auf innere Materialverluste zurückzuführen sind. Es sind dies vielmehr Reibungsverluste, die zwischen Gewicht und Schiene sowie an den Grenzflächen Prüfkörper—Gewicht bzw. Auflagefläche auftreten. Verteilt man diese Nebenverluste auf die beiden Phasen des Vorgangs (Fallen und Steigen) je zur Hälfte, so verbleiben 17,5 Proz., die von der aus Gewicht und Fallhöhe bestimmten Fallenergie abzusetzen sind. Um denselben Betrag sind auch die in Tabelle II verzeichneten E-Moduln zu kürzen. Wie oben angedeutet, treten bei den geringsten Fallhöhen höhere Verluste auf. Hierin liegt der Grund für die durchweg zu hohen Anfangswerte des Ausdrucks $\frac{h}{\Delta s^2}$.

Die Ermittlung der den E-Moduln zuzuordnenden Beanspruchungszeiten geschieht auf folgende Weise. Das Fallgewicht bildet als Masse mit dem Prüfkörper als Federung ein schwingungsfähiges Gebilde, dessen Schwingungsdauer (harmonische Schwingung)

$$T = 2\pi\sqrt{\frac{m \cdot s}{E \cdot q}} \qquad (3)$$

beträgt. Der Vorgang der Zusammendrückung des Prüfkörpers entspricht einer viertel Schwingung. Somit ergibt sich unter Berücksichtigung von (2) für die Beanspruchungszeit T'

$$T' = \frac{1}{4}\,T = \frac{0{,}0354}{\sqrt{\frac{h}{\Delta s^2}}}. \qquad (4)$$

Man errechnet hieraus für die oben tabellierten Versuche Beanspruchungszeiten von 0,7 bis $1{,}2 \cdot 10^{-3}$ Sekunden.

Weitere Versuchsergebnisse an verschiedenen Weichgummi- und Kunststoffmischungen sind in Tabelle III zusammengefaßt[6]). Sie zeigt, daß außer den Weichgummisorten verschiedenster Art auch weiche thermoplastische Kunststoffe auf diese kurzzeitigen Beanspruchungen mit einer anscheinend elastischen Verformung reagieren und offenbar durch einen der Beanspruchungszeit zugeordneten Elastizitätsmodul zu kennzeichnen sind. Zwar ist der „elastische" Charakter dieser Kunststoffe weitgehend zurückgedrängt (geringe Rückprallhöhe, hohe Dämpfung), was wir hier jedoch als natürliche Folge einer besonders hohen Zeitabhängigkeit ihrer Elastizitätsmoduln auffassen wollen.

Abhängigkeit des E-Moduls von der Belastungszeit.

In den folgenden Figuren 7—9 sind die aus den Lang- und Kurzzeitversuchen ermittelten E-Moduln in ihren reziproken Werten gegen den Logarithmus der Beanspruchungszeit aufgetragen. Die Meßwerte bei den langen Beanspruchungszeiten liegen mit ziemlicher Genauigkeit auf einer Geraden. Dieser Befund ist, interpretiert als Fließvorgang unter konstanter Belastung, nicht neu[7]). Wesentlich erscheint uns aber das

[6]) Eine Anzahl Weichgummiqualitäten wurde uns freundlicherweise von Dr. Gartner, Leverkusen, zur Verfügung gestellt.

[7]) P. Philipps, Trans. Phys. Soc. London **29** (1905); R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie (Dresden 1938), 193; Badum und Leilich, Kautschuk **17**, 145 (1941).

Tabelle III. Werte für $\frac{h}{\Delta s^2}$ von verschiedenen Weichgummi- und Kunststoffproben.

Material Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Fallhöhe (cm)	$m = 107{,}2$ $s = 0{,}61$ $q = 0{,}184$	22,9 0,60 0,360	46,2 0,61 0,364	22,9 0,62 0,322	46,2 0,60 0,820	22,9 0,59 0,59	22,9 0,59 0,820	46,2 0,62 0,820	22,9 0,59 0,750
10	$(18 \cdot 10^2)$	$(37 \cdot 10^2)$	$(6{,}5 \cdot 10^2)$	$24 \cdot 10^2$	$13 \cdot 10^2$	$(18 \cdot 10^2)$	$11 \cdot 10^2$	$(10 \cdot 10^2)$	$(6{,}7 \cdot 10^2)$
20	15	30	5,5	18	12	9,2	11	8,4	6,5
30	15	28	5,7	22	11	8,8	10	8,0	5,6
40	15	29	5,8	22	11	8,3	10	8,3	5,8
50	15	30	5,7	23	12	8,3	10	8,0	5,5
60	14	29	—	23	12	8,6	11	8,8	5,5
70	16	29	—	22	12	8,0	11	—	5,6
80	15	28	—	22	—	8,8	12	—	5,9
90	15	—	—	23	—	8,7	12	—	—
100	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mittelwert	$15 \cdot 10^2$	$29 \cdot 10^2$	$5{,}7 \cdot 10^2$	$22 \cdot 10^2$	$12 \cdot 10^2$	$8{,}6 \cdot 10^2$	$11 \cdot 10^2$	$8{,}4 \cdot 10^2$	$5{,}6 \cdot 10^2$
Δs (max)	0,240	0,170	0,263	0,196	0,239	0,305	0,280	0,262	0,366
E (kg/cm²)	1130	220	88	195	80	38	35	59	19,4
T' (sec)	$0{,}90 \cdot 10^{-3}$	$0{,}65 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$	$0{,}75 \cdot 10^{-3}$	$1{,}0 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-3}$	$1{,}4 \cdot 10^{-3}$

Material Nr.	10	11	12	13	14	15	16	17
Fallhöhe (cm)	$m = 107{,}2$ $s = 0{,}56$ $q = 0{,}709$	163,0 0,61 0,255	163,0 0,64 0,335	277,0 0,57 0,255	76,2 0,57 0,490	107,2 0,58 0,690	277,0 0,57 0,530	277,0 0,65 0,550
10	$(45 \cdot 10^2)$	$20 \cdot 10^2$	$(63 \cdot 10^2)$	$(111 \cdot 10^2)$	$32 \cdot 10^2$	34	$40 \cdot 10^2$	$62 \cdot 10^2$
20	31	17	(48)	$(119 \cdot 10^2)$	26	30	41	80
30	29	15	41	67	28	33	36	83
40	33	18	39	69	24	36	34	66
50	32	18	35	65	26	32	31	69
60	31	19	32	76	28	38	32	77
70	30	18	32	56	29	37	35	59
80	32	18	35	59	29	39	35	60
90	32	19	32	54	32	41	35	63
100	33	—	31	52	—	—	—	—
Mittelwert	$31 \cdot 10^2$	$18 \cdot 10^2$	$35 \cdot 10^2$	$62 \cdot 10^2$	$28 \cdot 10^2$	$35 \cdot 10^2$	$35 \cdot 10^2$	$58 \cdot 10^2$
Δs (max)	0,173	0,193	0,181	0,148	0,166	0,148	0,160	0,120
E (kg/cm²)	527	1404	2180	7700	500	640	2080	3900
T' (sec)	$0{,}63 \cdot 10^{-3}$	$0{,}82 \cdot 10^{-3}$	$0{,}6 \cdot 10^{-3}$	$0{,}45 \cdot 10^{-3}$	$0{,}7 \cdot 10^{-3}$	$0{,}6 \cdot 10^{-3}$	$0{,}6 \cdot 10^{-3}$	$0{,}45 \cdot 10^{-3}$

Material des Prüfkörpers:

Naturgummi, ungefüllt:	Nr. 7 und 9	Igelit mit Trikresylphosphat 50:50:	Nr. 10
Naturgummi, gefüllt:	Nr. 6	55:45:	Nr. 11
Buna S, ungefüllt:	Nr. 3	60:40:	Nr. 12
Buna S, gefüllt:	Nr. 5	65:35:	Nr. 13
Buna S/SS gefüllt (Ruß):	Nr. 2	Movital mit abnehmendem Weichmachergehalt:	Nr. 14
Perbunan, ungefüllt:	Nr. 8		Nr. 15
Perbunan, gefüllt (Ruß):	Nr. 4		Nr. 16
Perbunan, starkgefüllt (Ruß):	Nr. 1		Nr. 17

Ergebnis, daß sich auch die auf gänzlich anderem Wege gewonnenen kurzzeitigen Elastizitätsmoduln zwanglos in das Bild einordnen. So zeigt Fig. 7 an den verschiedensten Weichgummisorten, daß die aus den Fallmessungen ermittelten Werte in der geradlinigen Verlängerung der Langzeitwerte liegen. Ob allerdings die bei einigen Mischungen beobachtete Abweichung von dieser Regel in der Verschiedenartigkeit der Meßmethode begründet liegt oder die Regel als solche nur angenähert gilt, konnte vorläufig nicht entschieden werden. Vielleicht geben darüber die

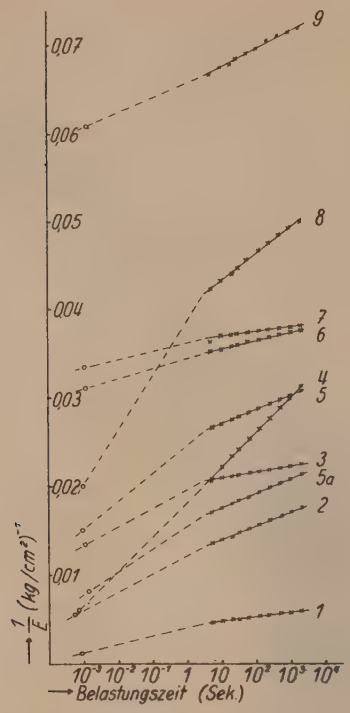


Fig. 7. Reziproker Elastizitätsmodul verschiedener Weichgummisorten in Abhängigkeit von der Belastungszeit. Die Materialnummern entsprechen denen der Tabelle III.

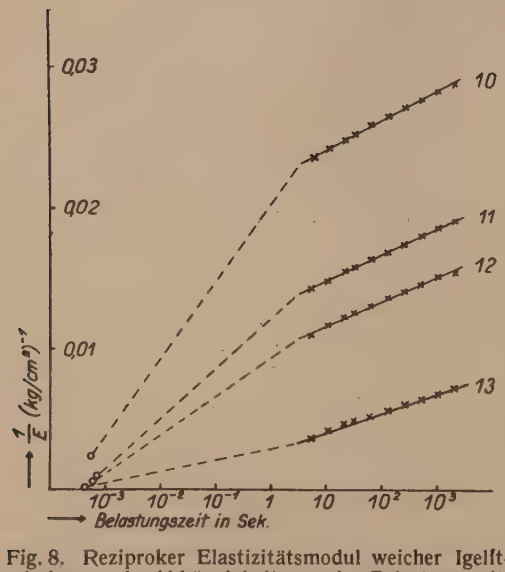


Fig. 8. Reziproker Elastizitätsmodul weicher Igelftmischungen in Abhängigkeit von der Belastungszeit. Die Materialnummern entsprechen denen der Tab. III.

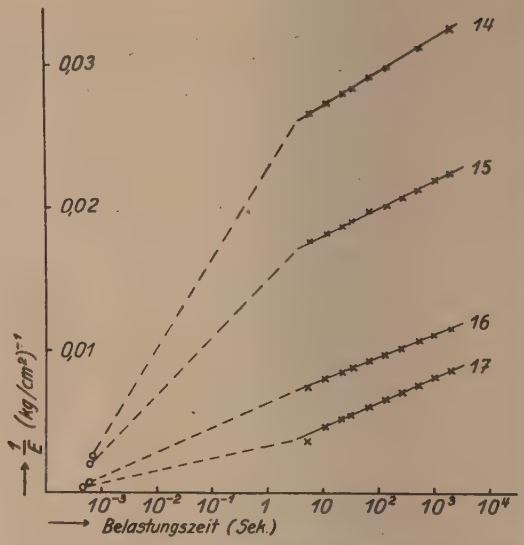


Fig. 9. Reziproker Elastizitätsmodel weicher Movitalmischungen in Abhängigkeit von der Belastungszeit. Die Materialnummern entsprechen denen der Tab. III.

Verhältnisse an den thermoplastischen Kunststoffen Igelit und Movital (Fig. 8 und 9) Auskunft. Hier liegen offenbar systematische Abweichungen von der oben beobachteten Regel vor. Die vier verschiedenen weichen Einstellungen ein und desselben Grundstoffes scheinen in Richtung abnehmender Beanspruchungszeiten eine Stufe größerer Härtegrade gemeinsam bei einer bestimmten Beanspruchungszeit zu erreichen. Der den langen Zeiten zugehörige Kurventeil läßt dieses Bestreben merkwürdigerweise noch in keinem Fall erkennen. Erst in einer Zone unterhalb 5 Sekunden muß sich diese Tendenz deutlich äußern. Man ist wohl berechtigt, die Lage dieser Stufe als charakteristisch für den betreffenden Grundstoff anzusehen. Das ganze Verhalten erinnert damit an den Einfriervorgang kautschukartiger Stoffe, bei dem ebenfalls die Kautschukkomponente bestimmend ist für die Lage der Einfrierzone[8]).

Über das Maß der Verhärtung, das mit der Verringerung der Beanspruchungszeiten in der beobachteten Stufe erreicht wird, lassen diese Versuche noch keine sicheren Schlüsse zu. Immerhin deuten sie an, daß die weicheren Mischungen des Kunststoffes eine weniger harte Stufe erreichen als die härteren. Dieser Befund ist durchaus plausibel, denn die weicheren Mischungen enthalten einen höheren Prozentsatz eines niedrig

[8]) H. Roelig, Kautschuk 18, 1 (1942).

molekularen Weichmachers, dessen „Verhärtungszone", auf diese Komponente allein bezogen, sicher erst bei wesentlich kürzeren Beanspruchungszeiten erreicht wird. Der weichmachende Charakter dieser Mischungskomponente ist in diesem Bereich also noch erhalten geblieben. Erst bei solchen noch kürzeren Zeiten dürften alle vier Mischungen etwa denselben Härtegrad erreichen, der andererseits auch durch das absolute Einfrieren aller Mischungsbestandteile bei tiefsten Temperaturen erzielt wird. Die auf letzte Weise erreichten Elastizitätsmoduln liegen bekanntlich alle in der Größenordnung von 10^4 bis 10^5 kg/cm².

Auffallend erscheint in den Fig. 8 u. 9 der Befund, daß eine Zone schnelleren Erstarrens eigentlich nur bei den Mischungen mit höheren Weichmachergehalten deutlich in Erscheinung tritt, da dort der am stärksten veränderte Neigungstangens der Kurve zu beobachten ist. Die weichmacherarmen Mischungen zeigen dagegen über den ganzen Zeitbereich einen nahezu geradlinigen Verlauf ihres reziproken E-Moduls mit dem Logarithmus der Beanspruchungszeit. Hier verwischt jedoch nur die logarithmische Darstellungsweise die Schärfe dieses Überganges, der das Gebiet der Einmündung der Geraden in den in dieser Stufe erreichten $\frac{1}{E}$-Wert umfaßt.

Diese vorläufigen Ergebnisse lassen sich sehr anschaulich im Sinne der Maxwell-Kuhn schen Theorie der Relaxationszeiten diskutieren. Kuhn hat bekanntlich in neuerer Zeit das deformationsmechanische Verhalten hochpolymerer Körper durch die Annahme vieler parallelgeschalteter Maxwell scher Bindungsmechanismen mit verschiedenen Relaxationszeiten erklärt[9]). Man kann danach einem solchen Körper ein Relaxationszeitenspektrum zugrunde legen. Dieses besteht im Falle des Kautschuks aus im wesentlichen zwei Häufungsstellen, nämlich den Bindungsmechanismen sehr kurzer ($\sim 10^{-7}$ Sek.) und sehr langer ($> 10^{+4}$ Sek.) Relaxationszeiten. Unterschreitet man die kurze Relaxationszeit, d. h. beansprucht man den Körper innerhalb einer noch kürzeren Zeit, so gibt dieser sich als starr. Die mikrobrownsche Bewegung kann noch nicht in Tätigkeit treten. In der Zone zwischen den beiden Häufungsstellen ist die mikrobrownsche Bewegung frei, die makrobrownsche Bewegung jedoch noch gehemmt. Die beiden untersuchten thermoplastischen Kunststoffe Igelit und Movital weisen nun nach unseren Versuchen eine untere Häufungsstelle von Bindungsmechanismen im Relaxationszeitenspektrum kurz unterhalb 10^{-3} Sekunden auf, also bei einer im Vergleich zum Weichgummi wesentlich längeren Relaxationszeit. Wahrscheinlich liegt jedoch noch eine zweite untere Häufungsstelle bei noch kürzeren Relaxationszeiten. Zumindest dürfte dies, wie oben schon angedeutet, bei den weichmacherhaltigen Mischungen zutreffen, bei denen sich die Erstarrung des Weichmachers in einer nochmaligen Erhöhung des E-Moduls bemerkbar machen muß.

Will man die Lage der zeitlichen Erstarrungsstufen zur Charakterisierung hochpolymerer Körper heranziehen, so bedarf es selbstverständlich feinerer Meßmethoden zur Erfassung dieser Stufen. Insbesondere müßten zum Studium dieser Erscheinungen an vulkanisiertem Kautschuk die Beanspruchungszeiten wesentlich verkürzt werden. Es ist anzunehmen, daß auch hier diese Stufen ebenso deutlich zum Ausdruck kommen, wenn Zeiten von 10^{-3} bis 10^{-7} Sek. angewandt würden. Der in der Fig. 7 an den Kurven einiger künstlicher Kautschuksorten auftretende Knick ist vielleicht auf eine vorzeitige, zusätzliche Erstarrungsstufe zurückzuführen. Möglicherweise äußert sich darin die Anwesenheit der Mischpolymerisatkomponente.

Bei der Definition des zeitabhängigen E-Moduls stellten wir zu Anfang lediglich die Forderung, daß der Vorgang der Deformation in dem vorgegebenen Zeitraum abläuft. Das Weg-Zeit-Gesetz selbst wurde nicht vorgeschrieben. Es ist aber vorauszusehen, daß die Bewegungsform von entscheidender Bedeutung sein wird, da die Verformungsgeschwindigkeit von maßgebendem Einfluß ist. Eine langsam beginnende Deformation, die mit rascher Bewegung zu Ende geführt wird, wird vergleichsweise einen höheren summarischen E-Modul aufweisen als eine Deformation mit entgegengesetztem Charakter. Die dieser Abhandlung zugrunde liegenden Meßverfahren — Beanspruchung durch konstante Last bzw. fallendes Gewicht — gehören beide zum zweiten Typus. Diesem Umstand ist es zu verdanken, daß die nach beiden Verfahren bestimmten Werte gut miteinander vergleichbar sind. Glücklicherweise haben wir es aber auch bei der praktischen Anwendung zumeist allein mit dem zweiten Typus zu tun (Schwingungsvorgänge, Deformation unter konstanter Last, Abbremsung eines schnell bewegten Körpers usw.). Beschränkt man sich daher auf Vorgänge dieser Art, so dürfte der Gebrauch der E-Modul-Zeit-Funktion von großem praktischem Nutzen sein. Darüber hinaus sind zwei Ergebnisse von theoretischem Interesse. Einmal der Befund, daß in dem zur Anwendung gekommenen Zeitbereich von 7 Zehnerpotenzen nicht nur Weichgummi, sondern auch weichgummiähnliche Kunststoffe

[9]) W. Kuhn, Z. phys. Chem. Abt. B 42, 1 (1939); Angew. Chem. 52, 289 (1939).

durch einen von der Beanspruchungszeit abhängigen E-Modul beschrieben werden können. Zum zweiten eröffnet das Bild, das die Abhängigkeit des E-Moduls von der Beanspruchungszeit liefert, die Möglichkeit einer Charakterisierung dieser Körper durch ihre zeitlichen Erstarrungsstufen.

Zusammenfassung.

Zur Beschreibung des deformationsmechanischen Verhaltens von Weichgummi und weichgummiähnlichen Kunststoffen wird ein von der Belastungszeit abhängiger Elastizitätsmodul definiert. Die Berechtigung zur Einführung dieses Begriffes zeigt eine Reihe von Versuchen, bei denen die Belastungszeit innerhalb 7 Zehnerpotenzen variiert wurde. Die Abhängigkeit dieses E-Moduls von der Belastungszeit wird in Anlehnung an die Maxwell-Kuhnschen Modellvorstellungen diskutiert. Es liegen Andeutungen darüber vor, daß der Körper mit kürzer werdender Belastungszeit in Stufen erstarrt, deren Lagen charakteristisch sind für seine Mischungsbestandteile. Auf die Parallele zum Einfriervorgang wird hingewiesen.

Aus dem Agrikulturchemischen Institut der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich (Schweiz).

Dispersoidchemische Probleme in der Humusforschung.

Von H. Pallmann (Zürich, Schweiz). (Eingegangen am 4. Juni 1942)

A. *Einleitung.*

Die Schwierigkeiten in der Humusforschung sind in der Kompliziertheit des Humuschemismus und des Humusfeinbaues begründet. Das Humusteilchen stellt ein Gemenge dar. Je nach den ursprünglichen Humusbildnern und dem momentanen Humifizierungszustand wechseln die Gemengebestandteile nach Art und Menge. In wässerigen Systemen sind die eigentlichen Humuskomponenten kolloiddispers und meist hochpolymerer Natur. Ihr Chemismus ist z. B. bei Zellulose, Pektin und den Fetten geklärt, beim Lignin, den N-Verbindungen, den Gerbstoffen und den Hemizellulosen stehen noch manche ungeklärte chemische Fragen offen. Sehr lückenhaft ist unsere Kenntnis bei den sog. Humussäuren und den Humussäure-N-Komplexen.

Diese nur unvollständig aufgezählten Humuskomponenten liegen nicht isoliert im Humusmikron vor, sie sind zum Teil gegenseitig verkuppelt. Die Festigkeit der gegenseitigen Haftstellen[1]) wechselt mit der Natur der zusammengepackten Bausteine und deren Bindungsart. Man kann hier unterscheiden: 1. homöopolare Kohäsionsbindungen, z. B. zwischen lipophilen Gruppen (temperaturempfindlich), 2. heteropolare Kohäsionsbindungen, z. B. zwischen —OH-Gruppen (quellungsempfindlich), 3. heteropolare Valenzbindungen, z. B. Esterbrücken, Salzbindungen (p_H-empfindlich) und 4. redoxempfindliche homöopolare Valenzbindungen, wie sie bei Ätherbrücken, Amidbrücken auftreten.

Auch das Studium des Feinbaues der Humusstoffe bietet noch unzählige Probleme. Wie ist das Humusteilchen räumlich aufgebaut? Man soll bei der Diskussion humusstruktureller Fragen stets unterscheiden:

a) den Feinbau der einzelnen, isoliert gedachten Humusbausteine;

b) den Feinbau des Gesamthumus-Mikrons, d. h. die räumliche Anordnung der strukturell mannigfachen erwähnten Bausteine im Humusteilchen.

Das weitgehend humifizierte und von seinen labilern Begleitern $\pm$ befreite Humusmikron ist nach allgemeiner Auffassung reich an Ligninderivaten, die wiederum komplizierte Sorptionen mit N-Verbindungen und anorganischen Bodenkomponenten eingehen. Die Ligninabkömmlinge haben einen wesentlichen Anteil am Aufbau des gereiften Humusteilchens, beide besitzen aromatischen Grundchemismus. J. Sedletzky und B. Brunowsky[2]) publizierten 1935 die Interferenzdiagramme von aus russischer Schwarzerde und Torfen hergestellten Humussäuren. H. Saeki[3]) führt 1939 einige an Huminsäure ermittelte Interferenzwinkel zahlenmäßig an. Diese Untersuchungen deuten auf eine kryptokristalline Baustruktur und auf eine gewisse Verwandtschaft mit dem Schichtebenengitter des Graphites. Nach der Sedletzkyschen Vorschrift wurde im Züricher Institut aus russischem Tschernosem herge-

[1]) Vgl. auch: A. Frey-Wyssling, Submikroskopische Morphologie (Berlin 1938), spez. S. 118f.

[2]) J. Sedletzky und B. Brunowsky, Kolloid-Z. **73**, 90 (1935).

[3]) H. Saeki, Mem. Fac. Sci. agric. Taihoku Imp. Univ. **25**, spez. 186 (1939).

stellte Huminsäure ebenfalls röntgenographisch[4]) untersucht. Bei diesen Versuchen zeigte sich:

a) die Notwendigkeit peinlichster Trennung der elektrodialysierten Humussäure von ihren anorganischen Begleitern (Tone, Sesquioxyde, zweiwertige Kationen). Ohne sorgfältigste Abtrennung dieser letzteren treten meistens Interferenzen auf, die nicht humuseigen sind. Bei sehr feindispersen anorganischen Begleitphasen lassen sich die diffusen Beugungsringe schlecht identifizieren.

b) bei weitestgehender Ultrafiltration und nachfolgender Hochvakuumtrocknung der Humussäure treten wenige, schwache und relativ breite Interferenzringe auf, die eine nicht sehr exakte Auswertung ermöglichen.

Tabelle I.
Interferenzwinkel an Humussäure.

Hamdi und Brandenberger*)		Sedletzky und Mitarbeiter		H. Saeki
Interferenzwinkel α	Intensität	Interferenzwinkel α	Intensität	Interferenzwinkel α
—	—	7° 59′	schw.	7°X′**)
—	—	12° 59′	st.	—
19° 0′	schw.	—	—	—
21° 0′	schw.	21° 46′	st.	21° 50′
24° 45′	schw.	—	—	—

*) mit Cu—K-Strahlung.
**) Minutenangabe bei Saeki unklar.

Die Interferenz 21° X′ findet sich in analoger Weise beim Graphit.

J. Sedletzky und Mitarbeiter betonen den genetischen Zusammenhang zwischen Lignin, Humussäure und Graphit. Der Zusammenhang zwischen Lignin und Humussäure wird heute in der Bodenkunde allgemein angenommen. Lignin, Humussäure und Graphit besitzen einen zyklischen Grundchemismus, hinsichtlich des feinbaulichen Zusammenhanges bedarf es aber noch dringend weiterer röntgenographischer Untersuchung.

Im Hinblick auf die wahrscheinliche und zum Teil bewiesene innere Verwandtschaft zwischen Lignin, Humussäure und dem Graphit ist es von Interesse, einige kolloidchemische Eigentümlichkeiten dieser genannten Kolloidkörper näher zu diskutieren und zu vergleichen.

[4]) Sämtliche röntgenographischen Aufnahmen wurden im Röntgenlaboratorium des Mineralogisch-petrographischen Institutes (Prof. Dr. Niggli) durch Herrn Doz. Dr. Brandenberger gemacht. Für seine Mithilfe und Beratung bei der Auswertung sind wir ihm zu Dank verpflichtet.

B. *Kolloidchemische Untersuchungen an H-Lignin und Graphitsäure.*

I. Dispersoidchemische Beobachtungen an Ligninen.

(Nach Versuchen von E. Junker und H. Perrenoud.)

Das technologisch[5]), pflanzenphysiologisch und bodenkundlich interessante Lignin ist nach den grundlegenden Untersuchungen von K. Freudenberg[6]) ein Heteropolymerisat verschiedener Abkömmlinge des Phenylpropans; das aromatische Bausteinmosaik, die Mizellgröße und der Zustand innerer Vernetzung (Kondensation) wechseln mit der Pflanzenart, dem Pflanzenteil und dem Reifezustand. Das zellwandständige Lignin wird bei der Isolierung wohl chemisch und strukturell verändert. Das isolierte Lignin ist in manchen Fällen — besonders bei den Rückstandsligninen saurer Holzhydrolyse — reaktionsträger als das genuine. Wahrscheinlich finden innere Kondensationen beim Isolieren statt; damit sinken die chemische und physikalische Reaktionsbereitschaft und auch die mikrobielle Angreifbarkeit.

1. Chemismus des für die Versuche verwendeten Lignins.

Das verwendete Lignin wurde mit Dioxan (+0,175 Proz. HCl als Katalysator) aus ausgesuchtem und vorerst mit Benzol–Alkohol extrahiertem Fichtenholzmehl herausgelöst. Das gelöste Lignin wird durch Abdestillieren des Dioxans im Vakuum angereichert, mit Wasser gefällt und hierauf erschöpfend elektrodialysiert.

Die chemische Zusammensetzung[7]) des elektrodialysierten, im Hochvakuum bei 50° C über P_2O_5 getrockneten, hellbraunen und N-freien Ligninpulvers ist:

C = 64,26 Proz.	atomar O:C = 0,35
H = 5,65 Proz.	$-OCH_3$ = 15,03 Proz.
O = 30,09 Proz.	Asche = 0,07 Proz.

2. Feinbau des Ligninmikrons.

Im Röntgenbild (Cu—K-Strahlung) erweist sich das Lignin als amorph. Eigene Beobachtungen an Dioxanlignin stehen im Einklang mit den Befunden von E. Wedekind und R. Katz[8]) bzw. P. Nilakatan[9]). Andeutungen schwacher Kri-

[5]) F. Scheffer, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 27, 23 (1942), daselbst weiteres Schrifttum.
[6]) K. Freudenberg, Tannin, Zellulose, Lignin (Berlin 1933), 144f., weitere Literatur unter 3.
[7]) E. Junker, Kolloid-Z. 95, 213 (1941).
[8]) E. Wedekind und R. Katz, Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1172 (1929).
[9]) P. Nilakatan, Chem. Zbl. 1937, I, 4511.

stallinterferenzen melden dagegen E. E. Harris, E. A. Parker, E. C. Sherrard und G. L. Clark[10]), wie auch J. Sedletzky und B. Brunowsky[11]).

Das amorphe Lignin ist innendispers. Zahlreiche Reaktionen, vor allem Methylierungen, Azetylierungen und Neutralisationen verlaufen durch das ganze Mikron hindurch quantitativ.

3. Äußere Form der Lignin-Ultramikronen.

Das im Wasser oder andern geeigneten Dispersionsmitteln zerteilte Lignin besitzt kugelförmige Teilchen. Viskositätsmessungen von E. Junker, später von H. Erbring und H. Peter[12]) sprechen dafür. Die spezifischen Viskositäten sind bei guter Dispergierung und hinreichender Solverdünnung sehr klein und schließen fadenförmige Teilchengestalt aus. Damit im Einklang steht das Fehlen jeder Eigendoppelbrechung[13]) der Ligninteilchen in Solen oder Filmen. Spreitungsversuche von E. Braun[14]) im Freudenberg schen Institut weisen ebenfalls auf dreidimensionale, angenähert isoradiale Teilchenformen. Das ultramikroskopische Bild hochdisperser Sole spricht ebenfalls dafür.

4. Die Wasserbindung des Lignins.

Die von K. Freudenberg[15]) vertretene Ligninformel erklärt die geringe Affinität zum Wasser aus der Armut an typisch hydrophilen Radikalen. Die bei 20° C von E. Junker[16]) gemessenen Wasserdampfisothermen sind dafür ein sprechender Beweis.

Die schwache, chemisch begründete Hydratationsbereitschaft äußert sich in der schlechten Benetzbarkeit hochvakuumgetrockneter Ligninpulver, in deren auffallend starker statischer Aufladung und in den Schwierigkeiten bei der Herstellung feindisperser Sole in reinem Wasser. In Wasser und alkalisch reagierenden Dispersionsmitteln ist das Ligninmikron elektronegativ, es besitzt schwach saure Eigenschaften. Hochgereinigte H-Ligninteilchen (10^{14} Teilchen im Liter Sol) besitzen ein ζ-Potential von -50 bis 60 Millivolt. Die starke Koagulationswirkung mehrwertiger Kationen und die große Flockungsempfindlichkeit gegenüber Elektrolyten bestätigen die Hydrophobie dieser Ligninmikronen. Als aufladende Oberflächenkomplexe wirken die Anionen saurer Hydroxyle und spärlicher Karboxyle.

$$\left[x\ \text{Lignin} \cdot y \rangle O^- \right] + y H^+.$$

5. Die Umtauschkapazität des Lignins.

Das schonend bereitete, wenig verseifte Ligninmikron besitzt von Hause nur wenig ionogene Oberflächenorte. Sie sind zum großen Teil durch Methyl- und Methylengruppen abgedeckt und dadurch elektrochemisch inaktiviert. Die elektrodialysierte Suspension zeigt ein p_H von 5 (1 g Lignin in 100 ccm).

α) Bei der kontinuierlichen Elektrotitration des H-Lignins mit NaOH zeigen sich nur wenige saure Oberflächenorte. 1 g H-Lignin verbraucht bis p_H 11 kaum 0,1 Mäq. NaOH.

β) Bei der diskontinuierlichen Elektrotitration im Kolbenversuch steigert sich der Laugeverbrauch auffällig mit der Einwirkungszeit und der ursprünglichen Angebotskonzentration an MeOH.

Diese Messungen zeigen, daß am Ligninteilchen nur wenige abgedeckte saure Gruppen vorhanden sind. Karboxylwasserstoff scheint weitgehend zu fehlen, was mit den Freudenbergschen[17]) Befunden übereinstimmt. Bei längeren Einwirkungszeiten der Alkalihydroxyde werden potentiell saure Gruppen abgedeckt, die Hydrolyse des Methoxyls führt eventuell zur Bildung laugebindender saurer Hydroxyle. Darauf machten auch Sandhoff und Scheffer[18]) aufmerksam. Genaue Versuche hierüber sind notwendig.

γ) Diese stete Erhöhung der Laugebindung wird verstärkt, wenn das H-Lignin vorerst mit größern Laugekonzentrationen vollständig als Na-Lignin dispergiert wird. An den großen Oberflächen der hochdispersen Ligninultramikronen liegen die mit Lauge reagierenden Gruppen dem Hydrolyseangriff zugänglicher.

Der Laugeverbrauch bei den verschiedenen

---

[10]) E. E. Harris und Mitarbeiter, Chem. Zbl. 1938 II, 695.

[11]) J. Sedletzky und B. Brunowsky, Kolloid-Z. 73, 90 (1935).

[12]) H. Erbring und Peter, Kolloid-Z. 96, 47 (1941).

[13]) Die von K. Freudenberg, H. Zocher und W. Dürr beobachtete Formdoppelbrechung bei Rückstandsligninen ist auf die Existenz sekundärer Negativformen durch früher im Ligningel eingelagerter Zellwandbegleiter zurückzuführen. Vgl. Ber. Dtsch. chem. Ges. 62, 1814 (1929).

[14]) E. Braun, zit. nach K. Freudenberg, Tannin, Zellulose, Lignin (Berlin 1933), 131.

[15]) K. Freudenberg, Holz 1, 280 (1937/38).

[16]) E. Junker, Kolloid-Z. 95, 226 (1941).

[17]) K. Freudenberg, Tannin, Zellulose, Lignin (Berlin 1933), 117 f.

[18]) F. Scheffer, Z. Pflanzenernährg. Düng. Bodenkunde 27, 42 (1942).

Titrationsverfahren geht aus nachstehender Zahlenreihe hervor:

Kontinuierliche El.-Titration mit NaOH bis p_H 8,2	Diskontinuierliche El.-Titration mit NaOH bis p_H 8,2 (27 Tage Wartezeit)	El.-Rücktritation bei Angebot von 5 Mäq. NaOH je g Lignin (p_H 8,2) (19 Tage Wartezeit)
0,04 Mäq. NaOH	0,10 Mäq. NaOH	1,50 Mäq. NaOH

Diese Befunde sind für die Bestimmung der sog. Umtauschkapazität organischer Bodenstoffe von Bedeutung. Vergleichbare und sinnvolle UK-Werte sind nur erhältlich, wenn bestimmte Arbeitsweisen exakt befolgt werden. Das angewandte Verfahren muß genau angegeben werden. Die UK-Werte hängen nicht nur weitgehend von der Vorbehandlung der organischen Umtauschkörper ab, sie sind je nach dem Titrationsverfahren, dem angestrebten Endpunkts-p_H der Titration und der Einwirkungszeit der Lauge verschieden. Ein eigentliches Neutralisationsgleichgewicht ist bei Umtauschkörpern vom Typus Lignin, Huminsäure und auch bei der später zu diskutierenden Graphitsäure kaum zu erwarten. Die Umtauschkapazitäten haben den Charakter methodisch konventioneller Kennzahlen.

6. Die Dispergierung des Lignins in anorganischen und organischen Peptisationsmitteln.

Ein grobdisperser Bodenkörper mit nicht starr gebundenen Baugruppen dispergiert bei genügender Solvatation und optimaler elektrischer Aufladung in feindisperse Mikronen gleichen Grundchemismus auf. Das hydrophobe Ligninmikron dispergiert in reinem Wasser oder in verdünnten Salzlösungen (z. B. NaF) schlecht. Durch Zusatz von Alkalihydroxyden werden die schwer dissoziierbaren Wasserstoffionen durch Alkaliionen ersetzt, allfällige Verseifungen oder Hydrolysen erhöhen die Zahl aufladender Gruppen. Die Teilchen werden zu gut dissoziierenden Kolloidsalzen, sie werden hydrophiler und bilden schließlich hochdisperse kolloide Zerteilungen.

Je geringer die ursprüngliche Kondensation (innere Vernetzung, Polymerisation), je größer die Zahl ionogener Oberflächenorte, je stärker deren Dissoziation ist, um so leichter werden die azidoiden Teilchen bereits bei tieferen p_H-Werten dispergieren. Das zeigt ein Vergleich von zwei Dioxanligninen, von denen das eine mit 4proz. Schwefelsäure am Rückfluß 5 Stunden gekocht, das andere nicht mit Säure behandelt wurde. Durch die Säureeinwirkung sind offenbar Kondensationen eingetreten: das Ligninpulver wird bei gleicher Elementarzusammensetzung dunkler und schwerer dispergierbar.

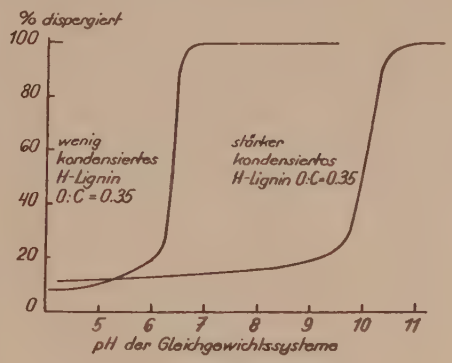


Fig. 1. Dispergierungskurven.
Die Dispergierungsbereitschaft analysengleicher H-Lignine sinkt mit steigendem Kondensationsgrad (nach Versuchen v. Junker & Perrenoud).

Tabelle II. Die Dispergierung analysengleicher (?) Lignine wird durch Kondensationen erschwert (H_2SO_4-Einwirkung).

Lignin-Präparat	Lignin A (Junker)	Lignin B (Perrenoud)
Vorbehandlung	Mit Dioxan und 0,175 Proz. HCl extrahiert	
	Mit H_2SO_4 kondensiert	Nicht m. H_2SO_4 kondensiert
	Präparate erschöpfend elektrodialysiert	
Analysenwerte	64,26 Proz. C 5,65 Proz. H 30,09 Proz. O	64,30 Proz. C 5,46 Proz. H 30,24 Proz. O
O : C atomar	0,35	0,35
NaOH-Bindg./g	1,5 Mäq.	1,6 Mäq.
Farbe, trocken	dunkelbraun	hellbraun
Dispergierungsbereich (p_H)	um 10	um 6,4

Die Kondensationswirkung starker Mineralsäuren auf Lignine ist bekannt und offensichtlich bei den sog. Rückstandsligninen, die durch sauren Holzaufschluß erhalten werden. Die hohe Kondensation dieser Rückstandslignine (z. T. übereinstimmender Analysenwerte mit den Dioxanligninen) äußert sich in deren Dispergierungsresistenz in Laugen und in Azetylbromid, wie dies F. Scheffer[19]) 1942 mitteilte. Schonend mit Dioxan gelöste Lignine sind in Azetylbromid völlig löslich.

[19]) F. Scheffer, loc. cit., S. 24.

Bei heteropolymeren Umtauschkörpern von aromatischer Grundstruktur, wie bei Lignin, Huminsäuren usw., lassen sich alle Übergänge im Kondensationsgrad und damit in der Dispergierungsbereitschaft voraussehen.

7. Hydrophilie, Umtauschkapazität und Dispergierungsbereitschaft sog. oxydierter Lignine.

Ligninsuspensionen nehmen besonders in alkalischen Dispersionsmitteln begierig Sauerstoff auf und verhalten sich damit ähnlich wie mehrwertige Phenole.

Die Sauerstoffaufnahme zeigt sich beim H-Lignin in reinem Wasser, stärker bei Zugabe alkalisch hydrolysierenden Kalkkarbonates, am stärksten ist sie bei hohen Hydroxylionenkonzentrationen. Die derart in alkalischer Lösung oxydierten und hierauf erschöpfend elektrodialysierten Lignine zeigen in der Elementarzusammensetzung eine leichte, aber deutliche Erhöhung des O-Gehaltes, Die Oxydation des Lignins führt zu einer Steigerung der Oberflächenkonzentration an ionogenen und hydrophileren Gruppen. Peripher entstehende Karboxylgruppen stellen neben sauren Hydroxylen die aufladenden Komplexe:

$$[x \cdot \text{Lignin}] \cdot \begin{matrix} y \\ z \end{matrix} \!\!>\!\! \begin{matrix} O \\ COO^- \end{matrix} + (y+z)\ H^+.$$

Tabelle III. Die Hydrophilie, die Umtauschkapazität und die Dispergierungsbereitschaft des Lignins steigen mit steigendem O:C-Verhältnis.

	ursprüngl. H-Lignin	oxydiert. H-Lignin	oxydiert. H-Lignin
C Proz.	64,26	61,82	60,27
H Proz.	5,65	5,38	5,31
O Proz.	30,09	32,80	34,42
atomar O:C . . .	0,35	0,40	0,43
NaOH geb. i. Mäq./g	1,50	2,44	3,90
Wasseraufnahme i. Proz. b. 15,5 mm Hg-Säule	9,3%	13,1%	—nb—
Dispergierungsbereich (p_H) . . .	um 10	—nb—	um 6,4

Die leichte Oxydierbarkeit des Lignins ist von praktischer Wichtigkeit für die Humusbildung. Sie ermöglicht selbst bei theoretischer Abwesenheit der Mikroorganismen die langsame Umwandlung des Lignins in Richtung der hydrophileren, sauerern und umtauschfähigeren Humussäuren.

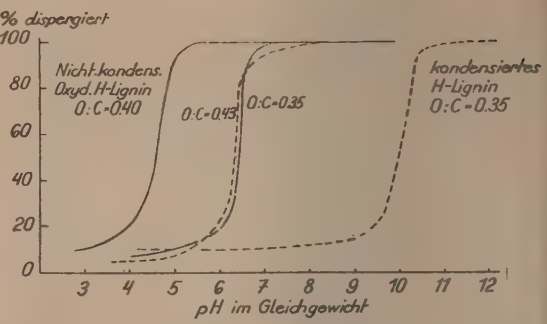


Fig. 2. Dispergierung von oxydiertem und nicht oxydiertem Lignin.
Die Dispergierungsbereitschaft des H-Lignins steigt mit steigendem Oxydationsgrad und schwächerer Kondensation.

Der fördernde Einfluß des alkalisch hydrolysierenden $CaCO_3$ bzw. die Hemmung der Oxydation durch saure Reaktion sind für den Bodenkundler beachtenswert.

II. Dispersoidchemische Beobachtungen an Graphitsäure

(nach Versuchen von H. Hamdi).

Die Graphitsäure ist als Modellsubstanz für dispersoidchemische Studien in der Humusforschung besonders geeignet. Sie besitzt das zyklische Grundgerüst wie Lignin und die Humussäuren und ein ausgesprochenes kristallines Schichtgitter, das dem Lignin fehlt, bei der Humussäure hingegen in ersten Anfängen vorhanden ist.

Die Graphitsäure ist feinbaulich und chemisch besonders eingehend durch U. Hofmann[20]) und seine Mitarbeiter untersucht worden. H. Thiele[21]) befaßte sich mit dem Studium ihrer kolloidchemischen Eigenschaften, vorab mit dem Basenaustausch. Nachstehend wird über einige Beobachtungen berichtet, soweit sie für die Kolloidchemie des Humus von Interesse sind.

1. Herstellung, Chemismus und Feinbau der untersuchten Graphitsäure.

Feingepulverter Graphit für Galvanoplastik „Kahlbaum" wurde nach Brodie[22]) und Stau-

[20]) Siehe besonders U. Hofmann, Erg. exakt. Naturwiss. **18**, 229 (1939), daselbst weiteres Schrifttum.

[21]) H. Thiele, Z. anorg. allg. Chem. **190**, 145 (1930); Kolloid-Z. **56**, 130 (1931); Kolloid-Z. **80**, 1 (1937).

[22]) Brodie, Liebigs Ann. Chem. **114**, 6 (1860).

denmaier[23]) oxydiert. Die durch Elektrodialyse erschöpfend gereinigte und tagelang im Hochvakuum bei 50° C über P_2O_5 getrocknete Graphitsäure ergab folgende Analysenwerte (aschefrei berechnet):

C = 60,01 Proz. N = 0,00 Proz.
H = 2,09 Proz. S = Spuren
O = 37,90 Proz. Asche = 0,99 Proz.,
atomar O:C = 0,47 hauptsächlich SiO_2.

Der Oxydationsgrad der Graphitsäure ist verglichen mit Lignin (O:C = 0,35) stark gestiegen. Auf je 21 Kohlenstoffatome des Schichtebenengitters entfallen 10 Sauerstoffatome. Die Analyse stimmt mit den von U. Hofmann gegebenen Zahlen gut überein. Die metallische Bindung zwischen den C-Schichtebenen wird durch die Oxydation des Graphites aufgehoben. Die Zusammenhaltkräfte in Richtung (002) werden stark geschwächt. Die (002) Netzebenenabstände weiten sich von 3,34 Å beim Graphit auf 6,2—6,8 Å beim hochvakuumgetrockneten Graphitsäurepräparat auf.

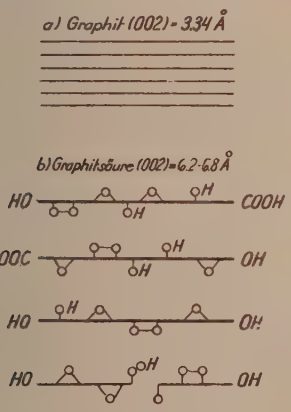


Fig. 3. Strukturbilder.
Schematische Darstellung des Graphites und der Graphitsäure.

Die Sauerstoffatome und sauerstoffhaltigen Radikale sind nach den Untersuchungen von U. Hofmann und Mitarbeitern in statistisch regelloser Weise unter- und oberhalb der C-Schichtebenen angeordnet. Der röntgenologische Nachweis einer regelmäßigeren O-Einpassung fehlt bis heute.

2. Die Hydrophilie und die innerkristalline Quellung der Graphitsäure.

Die an den C-Ebenen angereicherten sauerstoffhaltigen Radikale (=O, —OH, —COOH und —O—O—) machen die Graphitsäure stark hydrophil. Die Wasserdampfisotherme der Graphitsäure zeigt deren hohe Affinität zum Wasser. Mit einem Wasserdampfdruck von 15,48 mm Hg-Säule (20° C) steht ein Wassergehalt der Graphitsäure von 35,6 Proz. im Gleichgewicht, gegen nur 9,3 Proz. beim H-Lignin oder gar 0,6 Proz. beim hydrophoben und dichter gepackten sauerstofffreien Graphit.

Die oxydierten C-Schichtebenen weichen mit zunehmender Hydratation der Graphitsäure bis über 11 Å auseinander: die innerkristalline Quellung — dem Bodenkundler bei den Quelltonen bekannt — ist besonders von U. Hofmann untersucht worden. Durch diese starke Ausweitung der (002)-Abstände ist die ausgezeichnete Innenzugänglichkeit dieser Schichtgitter für Ionen, Aminosäuren, Di- und Tripeptide und Pilzfermente[24]) erklärt. Die Graphitsäure besitzt nach unserer Bezeichnung eine elastische, kristalline und innenzugängliche Umtauschstruktur.

3. Die Umtauschkapazität der Graphitsäure.

Wie bereits beim H-Lignin ausgeführt, wird die Umtauschkapazität zahlenmäßig in Milliäquivalenten adsorbierter und umtauschfähiger Ionen je Gewichtseinheit des Umtauschkörpers ausgedrückt. Bei einer Kolloidsäure hängt diese UK von der Konzentration des dissoziierbaren und durch Metallionen ersetzbaren Wasserstoffs ab. Polybasische Kolloidsäuren enthalten bekanntlich Wasserstoff verschiedenster Dissoziationsbereitschaft bzw. verschiedenster Säurestärke. Bei tiefern p_H-Werten werden die stärkeren Säuregruppen ihre Wasserstoffionen gegen Metallionen umtauschen, bei höhern p_H-Werten werden erst die schwächer abdissoziierenden Wasserstoffe neutralisiert und ausgetauscht. Eine Komplikation erwächst dem Analytiker aus der Gegenwart potentieller saurer Gruppen, die je nach dem p_H-Wert des Dispersionsmittels reversibel (z. B. Hydratation des äthylenoxydartigen Sauerstoffs) bzw. irreversibel (Hydrolyse z. B. des Methoxyls bei Lignin) elektrochemisch aktiviert werden. Bei der Graphitsäure finden sich offenbar zahlreiche potentiell ionisierbare Oberflächenradikale, deren Aktivierung besonders in alkalischer Lösung beschleunigt wird. Hierauf deuten folgende Befunde:

α) Bei der kontinuierlichen Elektrotitration der hydratisierten Graphitsäure mit NaOH wird

[23]) Staudenmaier, Ber. Dtsch. chem. Ges. **31**, 1481 (1899).

[24]) Vgl. H. Hamdi, Dispersoidchemische Untersuchungen an Graphitoxyd. Erscheint demnächst in den Kolloid-Beiheften.

bereits bei Zugabe von weniger als 0,5 Mäq. NaOH je g GS das stark alkalische Reaktionsgebiet erreicht. Durch NaOH werden nur wenige stärkere Säuregruppen, wie beispielsweise randständige oder an Gitterbruchstellen vorhandene Karboxylwasserstoffe und „phenolartiges" Hydroxyl erfaßt.

β) Bei der diskontinuierlichen Elektrotitration mittels NaOH ergeben sich nach längern Wartezeiten bedeutend größere Neutralisationsbeträge. Selbst nach 16tägiger Verweilzeit ist der Laugeverbrauch noch nicht zum Stillstand gekommen; es zeigt sich hier die gleiche Erscheinung, wie sie beim H-Lignin zum Ausdruck kommt.

γ) Bei höhern Angebotskonzentrationen an Alkali- und Erdalkalihydroxyden (10—50 Mäq. MeOH je g GS) wiederholen sich die beim H-Lignin beobachteten Effekte: die Aktivierungsvorgänge werden an der GS-Oberfläche beschleunigt und verstärkt. Bei der Elektrorücktitration auf p_H 8,2 ergeben sich starke Zunahmen der Basenbindung, wie dies aus folgender Tabelle IV hervorgeht:

Tabelle IV. Die Titrationsergebnisse bei Graphitsäure hängen ab: von der Titrationsmethode, der Zeit und von der Aktivierung potentiell saurer Gruppen. (Basenbindung in Mäq. je g Graphitsäure. 8,2 p_H.)

Kontinuierliche El.-Titr. bis p_H 8,2	Diskontinuierliche El.-Titr. bis p_H 8,2	Rücktitration bei 40 Mäq. Angebotskonzentration
—	—	4,9 Mäq. LiOH
0,5 NaOH	1,3 NaOH	5,9 Mäq. NaOH
—	—	6,7 Mäq. NH_4OH
—	—	6,8 Mäq. KOH
—	—	8,7 Mäq. $Ca(OH)_2$
—	—	7,8 Mäq. $Sr(OH)_2$
—	—	9,2 Mäq. $Ba(OH)_2$

Die großen Unterschiede zwischen den verschiedenen Titrationsverfahren sind auf langsame Umwandlung potentiell saurer Gruppen in aktive saure Gruppen zurückzuführen. So wird wohl das äthylenoxydartige Sauerstoffradikal durch Einwirkung der hohen Hydroxylkonzentration in je zwei „phenolartige" und dadurch schwach saure Hydroxyle aufgerichtet. Das Überwiegen dieser O-Form an den Kohlenstoffebenen geht aus den Titrationsergebnissen hervor und steht in Einklang mit der auf röntgenologische Befunde gestützten Anschauung von U. Hofmann.

Neben diesen O-haltigen Oberflächengruppen liegen in der Graphitsäure Peroxydgruppen (—O—O—) vor, deren Gehalt annähernd aus der HJ-Oxydation ermittelt werden kann. Auf die Gegenwart dieses Peroxydsauerstoffs ist die Thermolabilität und das Oxydationsvermögen der Graphitsäure zurückzuführen.

Graphitsäure ist unseres Erachtens trotz ihres definierten Gitters eine recht komplizierte Kolloidsäure, die nicht nur polybasischen Charakter besitzt, sondern zudem sehr heterogene Säureradikale aufweist, von denen ein Teil aktiv, der andere nur potentiell sauer ist.

Die verstärkte Neutralisationswirkung bzw. Basenbindung der Erdalkalihydroxyde ist auf verminderte Hydrolyse und auf die Schwerlöslichkeit dieser Me^{++}-Graphitate zurückzuführen.

4. Die Dispergierung der Graphitsäure.

Die hydratationsbedingte Aufweitung des Graphitsäuregitters wird beim Ersatz der schwer dissoziierbaren Wasserstoffionen durch Alkali-

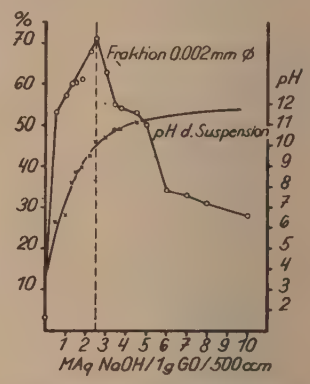


Fig. 4. Dispergierung als f(Basenbindung). Zusammenhang zwischen Dispergierung des Graphitoxydes und zunehmender Alkalisierung mittels NaOH.

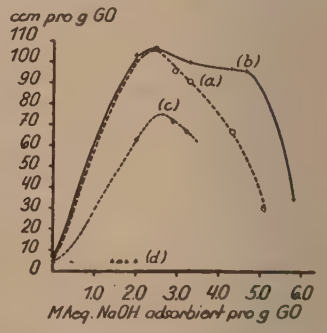


Fig. 5. Sedimentationsvolumina.
Das Sedimentvolumen des GO in verschiedenen alkalischen Dispersionsmitteln.
a) GO + NaOH, dann Wasser
b) GO + HOH, dann NaOH
c) GO + NaOH, dann 2n NaCl
d) GO + 2n NaCl, dann NaOH

Ionen elektrostatisch verstärkt. Bei der zunehmenden Neutralisation der sauren Gitteroberflächen steigt die Dispergierung sehr stark und erreicht bei einer Laugenbindung von 2,5 Mäq je g GS ihr scharfes Maximum. Bei der weitern Einlagerung von Na-Ionen, die erst bei der Aktivierung der Äthylenoxydgruppierungen erfolgt, werden die Oberflächenkonzentrationen an Na-Ionen zu hoch: Zwischenionenkräfte drängen deren Dissoziation und damit die elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen den Schichtebenen zurück. Diese Verminderung der gegenseitigen Ausweitungskräfte geht deutlich aus der Messung der Sedimentvolumina der Graphitsäure hervor, wie sie in Fig. 5 dargestellt sind. Die Maxima der Dispergierung bzw. der Sedimentvolumen fallen beide mit einem Neutralisationsbetrag von 2,5 Mäq. NaOH je g GS zusammen. Dabei ist ein Maximum des Sedimentvolumens bei höchster Aufladung recht ungewöhnlich. Bei starren und nicht quellbaren Umtauschkörpern, wie bei Kaolin und Quarz, steigt das Sedimentvolumen mit fallender Teilchenladung und fällt mit höher werdender Aufladung der Mikronen[25]).

Das Maximum des Sedimentvolumens bei hoher Aufladung führen wir bei der Graphitsäure auf die maximale Quellung des elastischen, elektrostatisch aufgeweiteten Schichtgitters zurück. Diese Deutung wird durch die Messung der spez. Viskosität feindisperser Graphitsäuresole gestützt: das Maximum der spezifischen Viskosität fällt mit dem Maximum der Dispergierung und dem Maximum des Sedimentvolumens zusammen und findet sich bei 2,5 Mäq. gebundener NaOH je g GS. Bei der Neutralisation mittels Erdalkalihydroxyden entstehen grobdisperse Graphitate mit wenig dissoziierten Oberflächenkomplexen, die das elastische Gitter nur wenig oder nicht auszuweiten vermögen. Das Sedimentvolumen der Erdalkaligraphitate ist bei 2,5 Mäq. Me^{++}-Bindung sehr klein.

5. Die Adsorption von Aminosäuren an Graphitsäure.

Das Studium der Adsorption N-haltiger Komplexe an organischen Umtauschkörpern bietet für die Humusforschung großes Interesse. Diesbezügliche Versuche wurden von Sandhoff[26]) und Scheffer[27]) bei Ligninen angestellt. Das Studium der Adsorption von Aminosäuren, Peptiden und Eiweißen am gut definierten Graphitsäuregitter schien uns besonders interessant.

Bekanntlich besitzen die Aminosäuren elektrochemische Zwitternatur. Unterhalb des isoelektrischen p_H-Wertes bilden sie ausgesprochene Kationen, im isoelektrischen Punkt sind die basischen und sauren Gruppen äquivalent ionisiert, oberhalb des isoelektrischen Punktes besitzt der N-Komplex deutlichen Anionencharakter. Das Maximum der Adsorption der Aminosäuren an Graphitsäure findet sich im Reaktionsgebiet um p_H 6 der Gleichgewichtslösung, also bei isoelektrischer Reaktion der einbasischen Aminosäuren. Auch die zweibasischen Aminosäuren (Asparaginsäure und Glutaminsäure höherer Dissoziationskonstanten) werden bei p_H 6 am stärksten festgelegt. Die Peptide haben ihr Adsorptionsmaximum bei etwas höhern p_H-Werten, ihr Verhalten fordert nähere Abklärung. In saureren

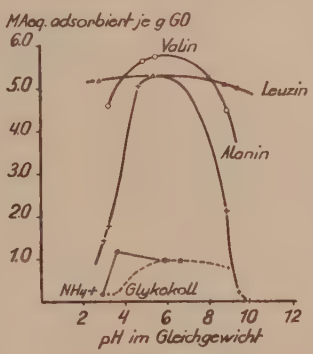


Fig. 6. Adsorption einbasischer Aminosäuren an Graphitsäure.

Die Adsorption von NH_4^+, Glykokoll, Alanin, Valin und Leuzin an Graphitoxyd bei verschiedenem p_H des Systems.

Reaktionsbereichen als p_H 6 fällt der Adsorptionsbetrag ab. Die Konkurrenz des Wasserstoffions um die Oberflächenplätze wird zu groß, oberhalb p_H 6 nimmt die Festlegung der ein- und zweibasischen Aminosäuren ebenfalls ab: ihr Anionencharakter wird zu ausgeprägt. Im Adsorptionsoptimum bei p_H 6 erleiden die zwitterionischen Komplexe nicht mehr die scharfe Konkurrenz der Wasserstoffionen und werden polar mit ihren Aminogruppen salzartig an die sauren Oberflächengruppen gebunden, wobei der Protonenübergang direkt von der GS-Oberfläche auf die NH_2-Gruppe erfolgen kann. Die negativen Karboxylenden der sorbierten Aminosäuren werden von der Schichtebene weg gegen den Leerraum ge-

[25]) Vgl. A. von Buzágh, Kolloidik (Dresden 1936), 171; vgl. G. G. Kandilarow, Kolloid-Z. 90, 320 (1940).

[26]) H. Sandhoff, Kühn-Archiv 38, 101 (1933).

[27]) F. Scheffer, Agrikulturchemie Teil c: Humus und Humusdüngung (Stuttgart 1941), 24f., daselbst weiteres Schrifttum.

richtet. Diese Orientierung und Sorption erfolgt statistisch regellos, sie entspricht der regellosen Plazierung der O-haltigen Radikale der Gitteroberfläche. Diese Ansicht steht in keinem Widerspruch zu den Röntgendiagrammen von Aminosäure-GS-Komplexen. Die teilweise recht hohen Adsorptionsbeträge sind auffallend, sie deuten unseres Erachtens auf eine chemische Bindung mit den sauren Oberflächen des GS-Gitters hin. Durch Wasserstoffionen lassen sich die adsorbierten Aminosäuren leicht aus dem Gitter entfernen (heteropolare Valenzbindung). Für die Enzyme von Oospora lactis sind auch die adsorbierten Aminosäuren angreifbar, durch deren Abbau stellt sich das ursprüngliche GS-Gitter wieder ein, wie röntgenologisch bewiesen werden kann.

6. Die Änderungen der Graphitsäurestruktur durch den Einbau von Aminosäuren, Peptiden und Alkaliionen.

Die N-haltigen Komplexe werden größtenteils im Innern des Graphitsäuregitters gebunden. Darauf deuten auch die Versuche über den Abbau dieser Aminosäuren durch Oospora lactis hin. Die Aminosäure-GS-Gitter zeigen im Röntgenbild keine schwerwiegenden Veränderungen gegenüber der reinen Graphitsäure. Die meisten Interferenzen sind in ihrer ursprünglichen Intensität erhalten geblieben, einzig der (002)-Netzebenenabstand läßt den Einfluß des eingebauten Fremdmoleküls erkennen.

Diese Aufweitung von (002) hängt nur indirekt von der Molekülgröße der adsorbierten Aminosäure ab, indem beispielsweise Glykokoll nur wenig adsorbiert wird und dadurch auch eine kleine Gitteränderung bewirkt. Auf die schwache Adsorption von Glykokoll an Lignin wies übrigens früher H. Sandhoff hin. Die Ausweitung der (002)-Abstände steigt allgemein mit dem Betrag adsorbierter Milliäquivalente Aminosäure, wie dies aus Tabelle V ersichtlich ist.

Tabelle V. Vergleich der Aufweitung der (002)-Netzebenenabstände durch eingebaute Alkaliionen und Aminosäuren im Graphitsäuregitter.

	Mäq. adsorb. je g Graphitsäure	Netzebenenabstand (002) in Å
Graphitsäure	0,0	6,80
Li-Graphitat	3,8	13,55
Na-Graphitat	4,4	12,62
K-Graphitat	4,8	11,37
Glykokoll-Graphitat .	1,2	7,08
Glycylglycin-Graphitat	4,6	7,68
Alanin-Graphitat . . .	5,1	7,68
Leuzin-Graphitat . . .	5,3	7,68
Diglycylglycin-Graphitat	5,5	8,42
Valin-Graphitat. . . .	5,6	8,61

Die Ausweitung des GS-Gitters (im Trockenzustand) bleibt bei den Aminosäure-GS-Komplexen bedeutend hinter der durch Alkaliionen bewirkten (002)-Vergrößerung zurück. Die eingebauten Alkaliionen weiten das Gitter durch elektrostatische Abstoßungskräfte aus, diese Abstoßung fehlt den weniger dissoziierbaren und weniger polaren Aminosäuren.

Eine im Gitterinnern des Montmorillonites erfolgende Einlagerung von N-Komplexen konnte J. E. Gieseking[28]) ebenfalls röntgenologisch feststellen.

Künftigen Untersuchungen bleibt es vorbehalten, die durch den Einbau der Aminosäure bewirkte (002)-Änderung bei maximaler Hydratation aufzuklären.

Die Wasserbindung der Aminosäure-Graphitate erscheint im Vergleich zur reinen Graphitsäure stark geschwächt. Die Schwächung ist um so größer, je höher der Adsorptionsbetrag und je größer der Anteil hydrophober Gruppen der jeweiligen Aminosäuren sind.

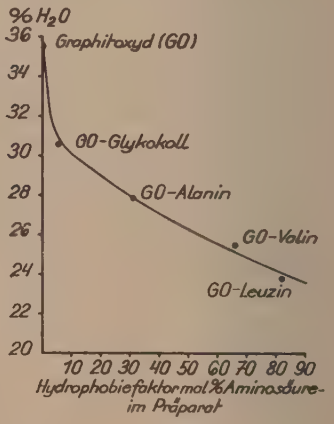


Fig. 7. Wasserbindung der Aminosäure-Graphitate. Zusammenhang zwischen Wassergehalt der GO-Präparate bei 15,477 mm Hg Wasserdampfdruck (18° C), dem Prozentgehalt der Präparate an Aminosäure und dem Hydrophobiefaktor der Aminosäure.

C. *Zusammenfassung.*

Lignin und Graphitsäure sind selbstredend nicht Humus. Zum Studium des dispersoidchemischen Reaktionsverhaltens der höchst komplizierten Humusstoffe (Feinbau, Adsorption, Solvatation, Dispergierung und Koagulation

[28]) J. E. Gieseking, Soil Science 47, 1 (1939).

usw.) erweisen sich die chemisch und feinbaulich übersichtlicheren Lignine und Graphitsäuren als geeignete Modellsubstanzen. Bei zunächst theoretischen Überlegungen darf man die Humussäure zwischen das Lignin bzw. dessen oxydierte Derivate und die Graphitsäure stellen. Der allen gemeinsame zyklische Grundchemismus, ihr gemeinsames Verhalten als Kolloidsäuren, die

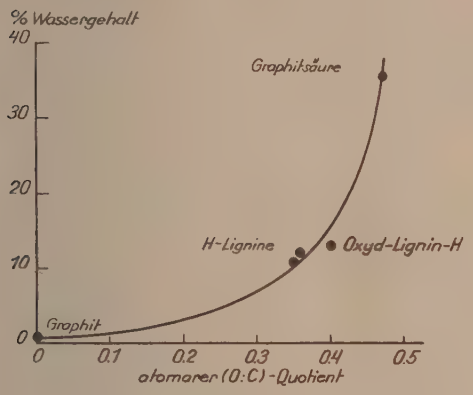


Fig. 8.
Zusammenhang zwischen Hydrophilie und O:C.

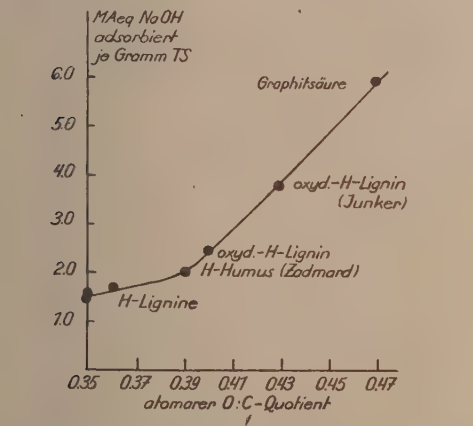


Fig. 9.
Die Basenbindung vergleichbarer saurer Umtauschkörper steigt mit steigendem atomaren O:C-Quotienten.

Innenzugänglichkeit ihrer Umtauschstrukturen, die ähnlichen aufladenden Komplexe (—O . . H und —COO . . . H) erleichtern diesen Vergleich.

So besteht ein Zusammenhang zwischen der Hydrophilie obiger Umtauschkörper und dem atomaren O:C-Verhältnis ihrer Gerüstchemismen. Je höher diese Verhältniszahlen, um so höher ist die Zahl ionogener und hydrophiler Oberflächengruppen.

Die gleiche funktionelle Abhängigkeit muß zwischen dem O:C-Verhältnis der angeführten Kolloidsäuren und dem Basenbildungsvermögen bestehen.

Zusammenfassend können zwischen Lignin, Humussäure und Graphitsäure folgende, in Tabelle VI verzeichnete Übereinstimmungen und Verschiedenheiten festgestellt werden:

Tabelle VI. Dispersoidchemischer Vergleich von Lignin, Humussäure und Graphitsäure.

H-Lignin	Humussäure	Graphitsäure
Grundchemismus:		
zyklisch heteropolymer	zyklisch heteropolymer*)	zyklisch homöopolymer
Ultramikronen:		
korpuskular	korpuskular	lamellar
Feinbau:		
amorph, innenzugänglich	kryptokristallin, innenzugänglich	kristallin, innenzugänglich
Elektrochemische Natur:		
Kolloidsäure mit hohem Äquivalentgewicht	Kolloidsäure mit mittl. Äquivalentgewicht	Kolloidsäure mit mittl. Äquivalentgewicht
Aufladende Komplexe:		
sehr wenig —O...H —COO...H	—COO...H —O...H	—O...H —COO...H
Hydrophilie:		
sehr klein	groß	sehr groß

*) heteropolymer im weitesten Sinne des Wortes.

Aus der Entwicklungsabteilung der Firma „Hak" Hanseatisches Kettenwerk G. m. b. H., Hamburg.

Adsorptionsvermögen und Plastizität von Phosphatoberflächenschichten auf Flußstahl.

Von A. Wüstefeld (Hamburg). (Eingegangen am 23. Juli 1942)

Über die zieherleichternde Wirkung der Phosphatschichten sind von Durer, E. Schmid und v. Schweinitz kürzlich in der Z. Ver. Dtsch. Ing. (1) ausführliche Mitteilungen gemacht worden; fast gleichzeitig habe ich Untersuchungen über einige physikalische Eigenschaften der Phosphatschicht veröffentlicht (2), die gleichfalls die zieherleichternde Wirkung dieser Schichten verständlich machen. Zu diesen Eigenschaften gehören in erster Linie das Adsorptionsvermögen für Schmierflüssigkeiten und die Plastizität. Die zieherleichternde Wirkung äußert sich in einer Herabsetzung der erforderlichen Ziehkraft und in der Vermehrung der ohne eingeschaltete Zwischenglühung möglichen Züge; überhaupt sind in der Tiefzieherei bei Massenfertigung so große Ziehstufen eingeführt worden, wie sie bisher ohne Phosphatierung nicht möglich waren. Bisher wurde die günstige Wirkung der Phosphatschicht bei der Kaltverformung von Eisen und Stahl auf folgende Ursachen zurückgeführt:

1. Die Phosphatschicht verhindert eine unmittelbare metallische Berührung zwischen Werkzeug und der blanken Oberfläche des zu verformenden Werkstoffes,
2. sie saugt infolge ihrer schwammigen Oberfläche das zur Verwendung kommende Schmiermittel auf und gibt es erst unter dem hohen Druck der Verformung wieder ab, wodurch das Schmiermittel mit Sicherheit zwischen Werkzeug und Werkstück gelangt.

Unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß diese Schwammwirkung der Phosphatschicht in Wirklichkeit nicht vorhanden ist. Da auch das bloße Vorhandensein der Phosphatschicht als Mittel zur Trennung zwischen Werkzeug und Werkstück zur Erklärung der bekannten großen Wirkung der Phosphatschicht beim Kaltverformen nicht die alleinige Ursache sein kann, haben wir durch eingehende Untersuchungen, über die nachfolgend berichtet wird, das Zusammenwirken zwischen Phosphatschicht, Schmiermittel und Verformung weiter geklärt.

Härte der unverformten Phosphatschicht und das Abdruckverfahren.

Die Wirkungsweise der Phosphatschicht ist insofern überraschend, als festgestellt werden konnte, daß die Härte der Schicht wesentlich höher ist als die des Eisens selbst (2). Es wurde auf einer metallographisch polierten Eisenfläche vom Material der phosphatierten Eisenplatten durch Druck auf die Oberfläche das Kristallnetz abgedruckt, wodurch man ein überraschend gutes Abbild der Phosphatschicht mit allen Einzelheiten bekommt. Bei mikroskopischer Betrachtung des Abdruckes mit Dunkelfeldbeleuchtung ergeben sich konstrastreichere und klarere Bilder als bei Betrachtung der Phosphatschicht selbst. Als besonders zum Abdruck geeignet erwies sich ein hartgewalztes und poliertes Hydronaliumband von 0,1 mm Stärke und einer Härte von 100 H_B. Dieses Verfahren ist besonders geeignet, betrieblich erzeugte und mit Schmutz behaftete Phosphatschichten zu untersuchen, da die Schmutzteilchen nicht mit abgedrückt werden. Fig. 1 zeigt einen solchen Abdruck.

Fig. 1. Abdruck einer Phosphatoberfläche. Vergr. 180 mal.

Adsorptionsvermögen für Schmierflüssigkeiten.

Betriebserfahrungen besagen, daß die Ziehdrücke beträchtlich abnahmen, wenn die phosphatierten Teile längere Zeit in der Schmierflüssigkeit „eingeweicht" wurden. Eine Erklärung für diese Erfahrungen wurde in dem guten Adsorptionsvermögen für Ziehflüssigkeiten gefun-

den. Phosphatierte Teile wurden in verschiedene Seifenbäder „eingeweicht", indem sie 15 Stunden in eine 2proz. Lauge, die aus verschiedenen Seifen hergestellt war, gelegt wurden, und zwar so, daß die Teile von allen Seiten gleichmäßig von Seifenlauge umgeben waren. Danach wurden die Teile unter fließendem Wasser sorgfältig abgespült. Nach dem Abspülen in Wasser war bei den phosphatierten Teilen schon mit freiem Auge eine Fettschicht deutlich sichtbar, die eine Benetzung mit Wasser verhinderte. Mit Fettlösungsmitteln war diese Fettschicht nur schwer ablösbar. Man muß also annehmen, daß die Fettsäure fest gebunden ist.

Fig. 2. Phosphatschicht nicht eingeweicht. Vergr. 31mal.

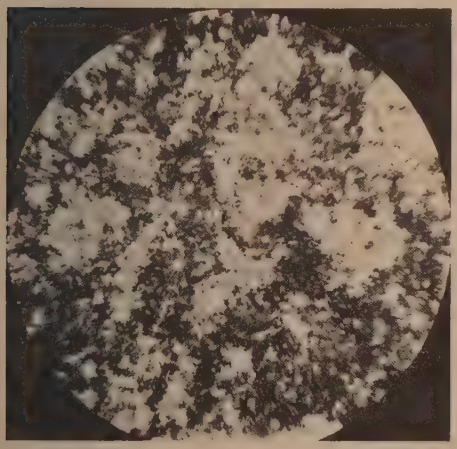


Fig. 3. Phosphatschicht in „saurer" Seife eingeweicht. Vergr. 31mal.

Die Fig. 3 der Phosphatschicht, die in saurer Seife eingeweicht war, zeigt, daß die Abscheidung der Seife praktisch ausschließlich in den Poren der Phosphatschicht erfolgt. Ablagerungen an den Kristallen sind überhaupt nicht zu beobachten.

Den genauen Gegensatz hierzu zeigt die Fig. 4 von einer Phosphatschicht, die in alkalischer Rohseife behandelt war und bei der die Anlagerung der Seife ausschließlich auf den Kristallnadeln eingetreten ist. Aus den Mikrobildern ergibt sich für das Zusammenwirken zwischen phosphatierter Eisenoberfläche und Schmiermittel folgender Zusammenhang:

Fig. 4. Phosphatschicht in alkalischer Seife eingeweicht. Vergr. 31mal.

Die Wirkung der Seifenlauge als Schmiermittel beruht darauf, daß von der Phosphatschicht die Seife aus der Seifenlauge adsorbiert wird. Die Anlagerung der Seife an die Phosphatschicht erfolgt bei den sauren Seifen in den Poren, bei den alkalischen Seifen auf den Kristallnadeln bzw. den Kristallflächen und bei den neutralen Seifen vorzugsweise an den Kristallnadeln aber auch in den Poren der Phosphatschicht. Die durch das Einweichen in Seifenlösung entstandene wachsartige feste Schicht auf der Phosphatoberfläche war so dick, daß sie durch Adsorption allein nicht erklärt werden kann. Vielmehr muß man aus unten weiter erläuterten Gründen noch die Wirkung der Oberflächenspannung zwischen Phosphatschicht und Seifenlösung annehmen. Das Schmiermittel wird demnach von der Phosphatschicht nicht wie von einem Schwamm aufgesogen, sondern nur an der Oberfläche adsorbiert. Wenn aber nur die äußere

Oberfläche imstande ist, Schmiermittel zu binden, so müßte es vergebens sein, die Aufnahmefähigkeit durch Verwendung dickerer Phosphatschichten zu steigern, das wurde auch durch Versuche bestätigt, wie die Fig. 5 zeigt. Die Gewichts-

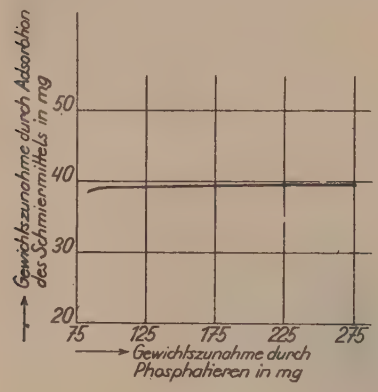


Fig. 5

zunahme der phosphatierten Proben mit verschieden dicker Phosphatschicht durch das Einweichen in gewöhnliche 2 proz. Seifenlösung wurde auf der chemischen Waage bestimmt, nachdem die Proben sorgfältig zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol gespült und im Exsikkator gut getrocknet waren. Zu dem gleichen Ergebnis waren auch Durer, E. Schmid (1) und v. Schweinitz gekommen durch Versuche, die Ölaufnahmefähigkeit der Phosphatschichten zu steigern:

„Zu diesem Zweck wurde eine größere Reihe von Blechen (je 9) verschieden lange Zeiten ($^1/_4$ bis 15 Minuten) phosphatiert. Die durch die Phosphatierung hervorgerufene Gewichtszunahme wurde ermittelt und mit einem Zeiss schen Optimeter (8 mm Durchmesser des Tasters, 200 g Auflagedruck) die Dickenzunahme an 5 Meßteilen verfolgt. Nach neuerlichem Entfetten erfolgte sodann die Beölung und die Bestimmung der Ölaufnahme durch Wägung. Obwohl die Dicke und damit das Gewicht der Phosphatschicht bei Verlängerung der Phosphatierungszeit von $^1/_4$ auf 15 Minuten auf etwa das Vierfache ansteigen, bleibt die Ölaufnahme der Schichten etwa konstant; anfänglich fällt sie sogar etwas ab mit zunehmender Schichtdicke, nach 15 Minuten Phosphatierungszeit ist sie auf das 1,2fache angestiegen. Dieser Befund ist deshalb besonders auffällig, weil die Phosphatschicht mit gleicher Dichte weiterwächst, wie aus dem Zusammenfallen von Gewichts- und Dickenzunahme hervorgeht. Vernachlässigt ist hierbei allerdings das Gewicht des in Lösung gegangenen Eisens. Für die Geradlinigkeit der Dicken- und Gewichtszunahme bei Auftragung über der Wurzel aus der Phosphatierungszeit sind die das Weiterwachsen der Schicht steuernden Diffusionsvorgänge verantwortlich, für die ein Zeitgesetz mit der $\sqrt{t}$ besteht.

Das Ergebnis dieser Versuche ist, daß eine Verstärkung des Ölkissens durch Übergang zu dickeren Phosphatschichten nicht möglich ist. Das Öl wird also nicht im ganzen Volumen der Phosphatschicht in Kapillaren aufgespeichert, sondern dürfte im wesentlichen an der rauhen Oberfläche festgehalten sein. Für diese Auffassung spricht auch folgender Versuch: Bringt man ein Öltröpfchen (0,2 mm Durchmesser) auf die Oberfläche einer phosphatierten Probe, so breitet es sich rasch zu einem größeren Fleck aus, der nunmehr langsam und wenig weiterwächst. Bei stereo-mikroskopischer Betrachtung ($V = 75$) erweist sich aus der Veränderung des Reflexionsverhaltens der Kriställchen, daß die Hohlwinkelräume zwischen ihnen mit Öl gefüllt sind. Das Bild ändert sich auch über lange Zeit nicht, woraus hervorgeht, daß das Öl nicht in etwa tiefer liegende feinere Kapillaren abwandert."

Abnahme der Ziehspannungen nach längerer Einweichdauer.

Die Adsorption des Schmiermittels und die Absättigung der Oberflächenspannung zwischen Phosphatschicht und Schmiermittel ist natürlich ein sehr zeitabhängiger Vorgang, und es ist zu erwarten, daß die günstigsten Ziehbedingungen erst nach längerem Einweichen erzielt werden. Zum Beleg dieser Annahme wurden Laboratoriumsversuche mit geglühten Stäben einer Tiefziehqualität durchgeführt. Die Stäbe wurden unter gleichen Bedingungen phosphatiert und

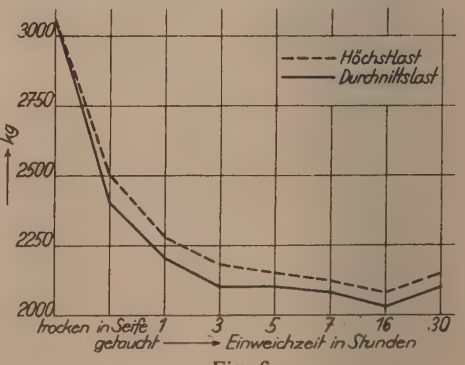


Fig. 6

nach verschieden langer Einweichdauer in der Matrize einer Zerreißmaschine mit gleicher Querschnittsabnahme von 18 Proz. gezogen. Dabei nahmen die Ziehkräfte mit der Einweichdauer nach Fig. 6 ab. Die Ziehgeschwindigkeit betrug 4 cm/Min. Bemerkenswert ist ferner, daß eine zusätzliche Zieherleichterung durch Einweichen einer verformten Stange mit verformter Phosphatschicht nicht eintritt, die Ziehkräfte bleiben konstant. Das Adsorptionsvermögen ist durch die Verformung verloren gegangen. Aber trotzdem ist die Zieherleichterung ohne zusätzliche Schmiermitteladsorption noch bemerkenswert, die nur durch eine andere physikalische Eigenschaft der Phosphatschicht, ihre Plastizität, erzielt wird.

Die Plastizität der Phosphatschichten nach Adsorption einer Schmierflüssigkeit.

Es ist sehr schwer, die Phosphatschicht hinsichtlich ihres plastischen Verhaltens in die richtige Stoffklasse einzuordnen. Im unverformten Zustand hat die Phosphatschicht die typischen Eigenschaften der Salzkristalle, sie ist wie diese spröde unter reiner Zug- oder reiner Druckbeanspruchung (1, 2). Dagegen ist sie unter den Bedingungen, wie sie in der Ziehdüse herrschen, außerordentlich plastisch. Es erhebt sich hier ganz allgemein die Frage nach der Natur des plastischen Zustandes. Hat man hier noch die Kristallphase vor sich oder bereits eine Übergangsform zur flüssigen Phase? Diese Frage ist nicht allgemein zu beantworten, da die Ursachen der Plastizität in den einzelnen Stoffklassen verschieden sind. Die Ursachen der Plastizität des Einkristalls sind zweifellos anderer Art als die der Plastizität der Tone. Der Metallkundler meint stets die Kristallplastizität im Gegensatz zur Plastizität disperser Systeme. Zum Beispiel definiert H. Seeger (3), der Begründer der wissenschaftlichen Keramik: Unter Plastizität versteht man die Eigentümlichkeit fester Körper, in ihre Poren eine Flüssigkeit aufzunehmen und damit eine Masse zu bilden, der durch Kneten und Drücken jede beliebige Form gegeben werden kann und schließlich nach dem Aufhören des Druckes und nach der Entfernung der Flüssigkeit dieselbe auch als fester Körper unverändert zu bewahren.

Diese Definition könnte etwa auch für die Phosphatschicht zutreffen. In der Ziehdüse werden die Phosphatkristalle zerdrückt und mit der adsorbierten Schmierflüssigkeit zu einer plastischen Masse verrieben. Für das plastische Verhalten wäre dann der Dispersitätsgrad von großer Bedeutung, das Optimum der Plastizität müßte bei sehr großen Dispersitätsgraden mit einer fast kolloiden Teilchengröße sein, wie aus der mikroskopischen Untersuchung verformter Filme dieser Masse hervorgeht. Voraussetzung für eine solche Art der Plastizität ist die an der Grenzfläche zwischen Phosphatkristallen und Dispersionsmittel zutage tretende Erscheinung der Adsorption und Oberflächenspannung der beiden Phasen. Diese Kräfte bewirken die Bildung einer Flüssigkeitsschicht um die festen Teilchen, die mehrere Molekülradien stark sein muß. Auffallend ist, daß diese Flüssigkeitsschicht um die Kristallnadeln der Fig. 4 andere Eigenschaften besitzt als die Flüssigkeit in Masse. Zum Beispiel sind die Seifenmoleküle in der Adsorptionsschicht ausgerichtet, sie stehen senkrecht zur Oberfläche der Phosphatkristalle. Diese Orientierungstendenz pflanzt sich weiterhin auf die ungerichteten frei beweglichen Moleküle der Seifenlösung fort, sobald dieselben an die gerichtete feste Hülse anprallen und in bestimmter Orientierung zurückgeworfen werden. So kommt es, daß in einiger Entfernung der phosphatierten Oberfläche zur Oberfläche orientierte Stäbchen aneinander geketteter und gleich gerichteter Seifenmoleküle beobachtet wurden, denen man Kristalleigenschaften zusprechen muß. Die Voraussetzungen für eine solche Art von Plastizität sind hier ohne Zweifel gegeben, aber dennoch ist die Phosphatschicht in der Ziehdüse auch ohne diese Voraussetzung plastisch.

Plastizität der Phosphatschicht ohne Adsorption einer Schmierflüssigkeit.

Die Plastizität der Phosphatschicht wird einerseits durch Adsorption einer Schmierflüssigkeit erheblich verbessert, andererseits ist die Phosphatschicht einer trocken gezogenen Stange ebenso plastisch verformt. Eine Möglichkeit, die Frage der Plastizität genauer zu untersuchen, besteht darin, daß man die verformten Phosphatschichten mit Hilfe einer mit Jod gesättigten 10proz. Jodkalilösung ablöst. Dieses Verfahren wurde von E. Schmid, Durer und v. Schweinitz (2) erstmalig für Phosphatschichten angewandt. Die abgelösten Phosphatschichten sind im plastischen Zustand durchsichtig und können daher mit dem Durchlichtmikroskop untersucht werden. In den verformten Phosphatschichten konnte weder eine Struktur noch eine Begrenzung von Kristallen erkannt werden. Die Fig. 7 zeigt eine Phosphatschicht, die nach 15stündiger Einweichzeit in Seifenlösung verformt wurde,

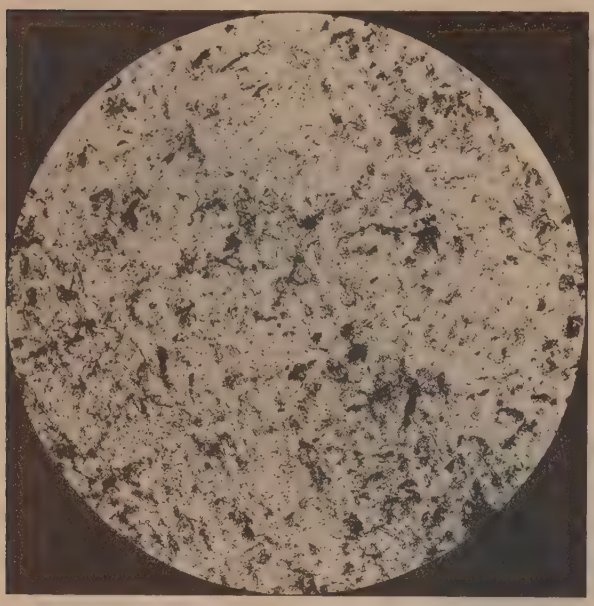


Fig. 7. Nach 15stündiger Einweichung verformte Phosphatschicht. Vergr. 70mal.

Fig. 8. Ohne Einweichen naß verformte Phosphatschicht. Vergr. 70mal.

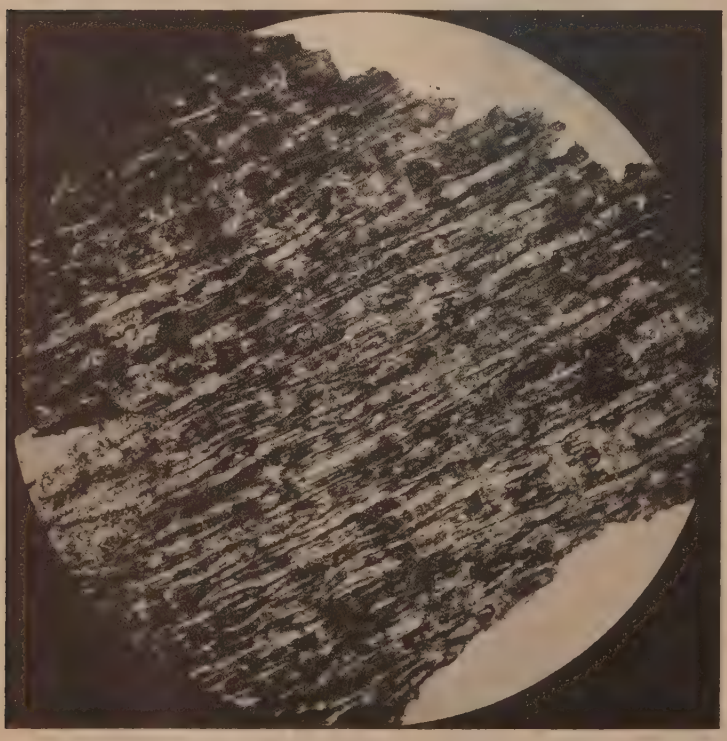


Fig. 9. Gefügeabdruck auf einer verformten Phosphatschicht. Vergr. 70mal.

man kann nur eine homogene Masse mit verstreuten schwarzen Partikeln ohne Ziehrichtung erkennen. Eine Schicht, nach kurzer Eintauchzeit um denselben Grad verformt, zeigt noch ganz schwach die Ziehrichtung an (Fig. 8). Außerdem sind noch senkrecht zur Ziehrichtung die Drehriefen abgedrückt, die vom Abdrehen der Stange vor dem Phosphatieren herrühren. Die Plastizität ohne adsorbiertes Schmiermittel ist danach etwas geringer. Fig. 9 zeigt die verformte Phosphatschicht einer vor dem Phosphatieren geglätteten Stange. Hier ist deutlich die Längung von Kristallen zu erkennen. Es besteht die Wahrscheinlichkeit, daß die gelängten Kristallfiguren von dem Grundmaterial herrühren, die ebenso wie die Drehriefen der Fig. 8 sich auf der Phosphatschicht abgedrückt haben. Denn bei rauher Metalloberfläche vor dem Phosphatieren ist es mir trotz vieler Versuche nicht gelungen, solche Bilder zu erhalten. Es hat sich im Gegenteil immer gezeigt, daß die Phosphatschichten im plastischen

Zustand mikroskopisch feststellbare Kristalleigenschaften nicht mehr haben. Ob es sich bei der Filmsubstanz um ein disperses System handelt, konnte nicht festgestellt werden. Es müßte dann sein, daß die dispersen Teilchen von kolloider Größe sind. Eine ohne Schmiermittel verformte Phosphatschicht zeigt ebenfalls keine Struktur oder Unterteilungen nach Körnern.

Zusammenfassung.

Die zieherleichternde Wirkung der Phosphatschicht ist in erster Linie auf zwei Haupteigenschaften der Phosphatschicht zurückzuführen: 1. Auf Adsorptionsvermögen für Schmiermittel, 2. auf eine hohe Plastizität. Die Wirkung der Adsorptionskräfte wird durch Oberflächenspannung erhöht, so daß sich dicke Schmierschichten auf den Phosphatkristallen absetzen. Die Plastizität wird durch Schmiermittel erhöht. Die plastische Phase der Phosphatschicht zeichnet sich dadurch aus, daß sie unter dem Mikroskop vollkommen homogen und ohne Unterteilungen wie Korngrenzen oder Teilchengrößen erscheint.

Schrifttum.

1. Durer, E. Schmid und v. Schweinitz, Z. Ver. Dtsch. Ing. **86**, H. 1/2 (1942).
2. A. Wüstefeld und L. Louwien, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. **21**, H. 1/2 (1942).
3. R. E. Liesegang, Kolloidchemische Technologie (Dresden und Leipzig 1932), 482.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Amin—Aldehydharze.

*Von Johannes Scheiber (Leipzig).**)

a) Allgemeine Ausführungen.

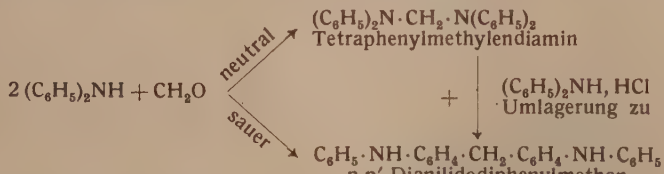
Gewisse Umsetzungen zwischen Aminen und Aldehyden bzw. Ketonen (z. B. die Bildung der Leukobase des Malachitgrüns, die Synthesen von Chinolin- bzw. Pyridinderivaten usw.) gehören zu den klassischen Reaktionen der organischen Chemie. Darüber hinaus haben entsprechende Prozesse indes auch Bedeutung für die Erzeugung von Kunstharzen erlangt, zumal es möglich gewesen ist, Produkte gewinnen zu können, die in ihren Eigenschaften den Phenoplasten nahe kommen bzw. diesen Stoffen sogar überlegen sind.

Während Phenole mit Aldehyden (bzw. auch Ketonen) fast immer in der Weise reagieren, daß das Phenolhydroxyl unbeteiligt bleibt, besteht bei Aminen die ausgesprochene Tendenz, entsprechende Karbonylverbindungen in die Stickstoffgruppe einzubauen. So weit unter geeigneten Bedingungen Kernprozesse stattfinden, sind sie im Fall der primären und sekundären Amine stets als Sekundärreaktion zu bewerten; lediglich tertiäre Amine (Dialkylaniline, Pyridin usw.) ergeben unmittelbar Kernkondensate. Folge dieser Verhältnisse ist die Tatsache, daß sich den Phenolalkoholen entsprechende Aminoalkohole nur aus tertiären Aminen und Formaldehyd gewinnen lassen, wobei überdies die Neigung zur Bildung von Diphenylmethanderivaten überwiegt[1]):

$$CH_2O + H \cdot C_6H_4 \cdot NR_2 \rightarrow \underset{\text{Aminoalkohol}}{HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NR_2}$$

$$CH_2O + 2\,H \cdot C_6H_4 \cdot NR_2 \rightarrow \underset{\text{Diphenylmethanderivat}}{CH_2(C_6H_4 \cdot NR_2)_2}$$

Der für primäre und sekundäre Amine als normal anzusehende Einbau der Karbonylverbindung in die Stickstoffgruppe erfolgt in weitgehender Unabhängigkeit vom p_H des Reaktionsgemisches. Die betreffenden Primärverbindungen selbst sind indes nur dann erhältlich, wenn man basisch, neutral oder höchstens ganz schwach sauer arbeitet, indem in Gegenwart stärkerer Säuren usw. sofort die Umlagerungen in Kernverbindungen erfolgen. Die vorliegenden Verhältnisse sind z. B. aus einer Mitteilung von D. Craig[2]) über die Umsetzungen zwischen Diphenylamin und Formaldehyd erkennbar. Danach bildet sich in neutraler Lösung (in Benzol) Tetraphenylmethylendiamin, während in Gegenwart von Säure p,p'-Dianilidodiphenylmethan erhalten wird. Das letztere Produkt wird auch gewonnen, wenn man das Tetraphenylmethylendiamin mit Diphenylaminchlorhydrat behandelt:



*) Aus dem demnächst erscheinenden Werk „Chemie und Technologie der Kunstharze" (Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft m. b. H. in Stuttgart). Der Abdruck erfolgt mit freundlicher Genehmigung des Verlages.

[1]) Vgl. E. I. du Pont de Nemours & Co., F. L. Mattison, USAP. 1954484; siehe auch J. A. Schmidt, G. S. Petrow, Ruß.P. 45602 (Harze aus Pyridin und Formaldehyd).

[2]) D. Craig, J. Amer. chem. Soc. **55**, 3723 (1933).

Produkte dieser Art sind verharzungsfähig, wobei allerdings der Mechanismus der Reaktion unklar bleibt. Interessant ist, daß dieser in Gegenwart von Säuren bewirkbare Prozeß beim Tetraphenylmethylendiamin ohne Abspaltung von Diphenylamin erfolgt, während das p,p'-Dianilidodiphenylmethan unter sonst ähnlichen Umständen Base abgibt.

Bei primären Aminen erfahren die Verhältnisse weitere Komplikationen. In neutraler bzw. auch alkalischer Lösung steht die Bildung von Azomethinprodukten (sogenannten Schiff'schen Basen) im Vordergrund, wobei eine Stufenreaktion gemäß dem Schema

$$R\cdot CHO + H\cdot NH\cdot R' \rightarrow R\cdot CH\begin{<}OH\\NH\cdot R'\end{} \rightarrow \underset{\text{Azomethinprodukt}}{R\cdot CH{=}N\cdot R'}$$

anzunehmen ist. Der weitere Reaktionsverlauf ist von der Beständigkeit dieser Verbindungen abhängig. Als relativ stabil sind nur die „echten" Schiff'schen Basen aus aromatischen Aldehyden und aromatischen primären Aminen anzusehen, die, wie z. B. Benzalanilin (Benzyliden-Anilin), $C_6H_5\cdot CH = N\cdot C_6H_5$, in monomolekularer Form erhalten werden[3]).

So ergibt z. B. die Reaktion zwischen Ammoniak und Formaldehyd, die zum Azomethin selbst führen sollte, Hexamethylentetramin:

$$6\,CH_2 = NH \rightarrow C_6H_{12}N_4 + 2\,NH_3,$$

wenn man neutral arbeitet, während Chlorammonium sich mit Paraformaldehyd zu Methylaminchlorhydrat umsetzt[4]). Azetaldehyd hingegen liefert mit Ammoniak Azetaldehydammoniak, das als solches ziemlich stabil ist. Entzieht man diesem Produkt auf vorsichtige Weise die Elemente eines Moleküls Wasser (im Exsikkator), dann bildet sich zwar Äthylidenimin, $CH_3\cdot CH = NH$, polymerisiert indes sofort zu einem Trimeren (Fp. 85°). Auch bei Schiff'schen Basen aus z. B. Azetaldehyd und Anilin (Äthyliden-Anilin) ist die Neigung zur Polymerisation noch stark ausgeprägt, wie der leichte Übergang in Dimere (Eckstein'sche Basen) andeutet.

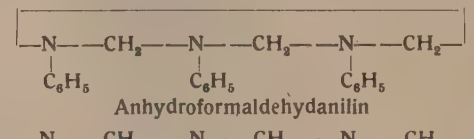
Besonderes Interesse ist namentlich auch im Rahmen der vorliegenden Betrachtungen den

Kondensaten aus Anilin und Formaldehyd

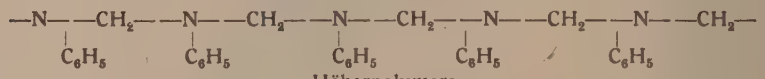
zuzuwenden. Setzt man die Komponenten in Gegenwart basischer Mittel im Molekülverhältnis 2:1 um, dann erhält man im wesentlichen Methylendiphenyldiimid, das sich beim Erhitzen mit Anilinchlorhydrat unter teilweiser gleichzeitiger Verharzung in Diamidodiphenyl-methan umlagert[5]):

$$2\,C_6H_5\cdot NH_2 + CH_2O \rightarrow \underset{\text{Methylen-diphenyl-diimid}}{C_6H_5\cdot NH\cdot CH_2\cdot NH\cdot C_6H_5} \rightarrow \underset{\text{Diamido-diphenyl-methan.}}{H_2N\cdot C_6H_4\cdot CH_2\cdot C_6H_4\cdot NH_2}$$

Dagegen bildet sich in neutraler bzw. nicht zu stark saurer Lösung aus äquimolekularen Mengen der Komponenten Anhydroformaldehydanilin, das indes nicht in der monomeren Form, $C_6H_5\cdot N = CH_2$, sondern als Trimeres vom Fp. 140° neben noch höher polymeren Produkten auftritt. Während im Anhydroformaldehydanilin sehr wahrscheinlich ein zyklisches Gebilde vorliegt, dürften die Höherpolymeren Kettenkomplexe mit einer alternierend aus C- und N-Atomen aufgebauten Hauptvalenzkette darstellen, an welche die aromatischen Kerne extern angehängt sind[6]):

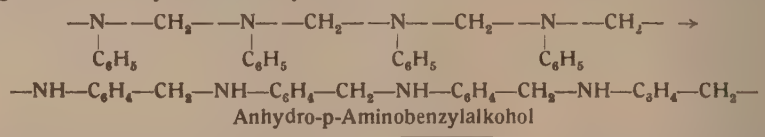


Anhydroformaldehydanilin



Höherpolymere

Unter dem Einfluß von Säuren erfährt das Anhydroformaldehydanilin Veränderungen, die auf Umlagerungen beruhen. Während Eisessig[7]) einen Übergang in ein sogenanntes i-Anhydroformaldehydanilin unbekannter Aufbauweise bewirkt, veranlassen stärkere Säuren (Salzsäure) eine Umbildung zu Anhydro-p-Aminobenzyl-alkoholen[8]):



Anhydro-p-Aminobenzylalkohol

[3]) Benzalanilin bildet sich beim gelinden Erwärmen der Komponenten und zeigt infolge Neigung zur Polymorphie Schmelzpunkte zwischen 42 und 56°; vgl. A. Hantzsch, O. Schwab, Ber. Dtsch. chem. Ges. **34**, 828 (1901).

[4]) Vgl. A. Brochet, R. Cambier, Bull. Soc. chim. France (3) **13**, 533 (1895).

[5]) C. Eberhardt, A. Welter, Ber. Dtsch. chem. Ges. **27**, 1804 (1894).

[6]) Vgl. B. Tollens, Ber. Dtsch. chem. Ges. **17**, 657 (1884); L. Pratesi, Ber. Dtsch. chem. Ges. **18**, 71 R (1885); M. v. Miller, J. Plöchl, Ber. Dtsch. chem. Ges. **25**, 2020 (1892); siehe auch A. Eibner, Liebigs Ann. Chem. **302**, 335 (1898); P. M. Croneberg, Chem. Zbl. **24**, I, 2422 (höhermolekulare Produkte aus o- und m-Toluidin bzw. Xylidin und Formaldehyd in Gegenwart von Schwefelsäure); N. S. Drosdow, Chem. Zbl. **32**, II, 1287 (Abhängigkeit der Bildung von Anhydroformaldehydanilin vom p_H der Reaktionsmischung).

[7]) E. Erdmann, DRP. 121506 (die als i-Produkte bezeichneten Stoffe sind mit Anhydro-p-Aminobenzylalkohol nicht identisch).

[8]) Kalle & Co., DRP. 95184, 95600, 96851; siehe auch K. Frey, Helv. chim. Acta **18**, 494f. (1935); wahrscheinlich gehören die von P. M. Crone-

Es erfolgt also ein Einbau der aromatischen Kerne in die Ketten, was u. a. dadurch erweisbar ist, daß Anhydroformaldehydanilin bei der Reduktion N-Methyl-Anilin ergibt, während das Umlagerungsprodukt p-Toluidin liefert.

Bemerkt sei, daß die Aufbauweise der Umlagerungsprodukte auch in anderer Weise bestätigt werden konnte, indem ganz analoge Stoffe bei direkter Wasserentziehung aus p-Aminobenzylalkohol selbst[9]) bzw. aus p-Tolylhydroxylamin[10]) gewonnen worden sind.

Kettenkomplexe vom Typ der Anhydro-p-Aminobenzyl-alkohole bilden sich auch aus Anilin und Formaldehyd direkt, wenn man die Kondensation in Gegenwart von Säure vornimmt. Der Ablauf des Prozesses ist dabei von der Menge der Säure abhängig.

So erfolgt bei Anwendung von relativ wenig Säure (etwa nur 1—2% Salzsäure) eine Reaktion, die an die Aufbauweise der Novolake erinnert und in folgender Art gedeutet werden kann[11]):

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + CH_2O \rightarrow C_6H_5 \cdot N = CH_2$$
$$C_6H_5 \cdot N{=}CH_2 + H \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \rightarrow \underbrace{C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2}_{\text{Benzylaminbase}}$$

Es entsteht also eine Benzylaminbase, d. h. primär Amidobenzylanilin[12]). Da dies Produkt indes mit weiteren Mengen Formaldehyd reagieren kann, wobei eine Methylenverbindung gebildet wird, die neuerdings Anilin addiert, usw., ist die Möglichkeit eines Kettenaufbaues gegeben, wobei die Länge der Ketten u. a. offenbar vom Komponentenverhältnis abhängen wird. Dabei müssen sich die Produkte immer mehr dem Typ des Anhydro-p-Aminobenzylalkohols selbst annähern, so daß im Fall des Vorliegens von 1 Mol Anilin auf 1 Mol Formaldehyd praktische Identität erreicht wird.

Ähnliche Ergebnisse erzielt man auch durch Umsetzung von Anhydroformaldehydanilin mit Anilin in Gegenwart von Säure. Der Prozeß muß indes jetzt als ein Abbau gedeutet werden, wie das auch für den Fall gilt, daß man Anilin mit Formaldehyd direkt, aber in Gegenwart größerer Säuremengen, zur Reaktion bringt. So führt die Einwirkung von Formaldehyd auf Anilinchlorhydrat in erster Phase zu Anhydroformaldehydanilin bzw. dessen höher polymeren Formen, die sich indes bereits in Anhydro-p-Aminobenzylalkohole umlagern, ehe alles Anilin verbraucht ist. Dieser Basenüberschuß bewirkt aber nachträglich Kettenspaltungen, wobei sich das Anilin in die Spaltprodukte einbaut. Es kommt mithin auch jetzt wieder zur Bildung von Benzylaminbasen teils niederer, teils höherer Ordnung, jedenfalls also zu Gemischen, deren Komponenten nach dem Typ des Anhydrobenzylalkohols aufgebaut sind[13]):

$$\text{—NH—}C_6H_4\text{—}CH_2\text{—NH—}C_6H_4\text{—}CH_2\text{—NH—}C_6H_4\text{—}CH_2\text{—} + H \cdot C_6H_4\text{—}NH_2 \rightarrow$$
$$\text{—NH—}C_6H_4\text{—}CH_2\text{—NH—}C_6H_4\text{—}CH_2\text{—NH—}C_6H_5 + NH_2 \cdot C_6H_4\text{—}CH_2\text{—}$$

Dieser letzte Prozeß ist insofern sehr modulationsfähig, als an Stelle des Anilins auch sonstige primäre aromatische Basen oder aber Phenole benutzt werden können. Diese ergeben dabei Oxybenzylaminbasen, im Grenzfall Oxybenzylanilin,

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(OH)$$[14]).

Da alle solche Vorgänge sich in Gegenwart von Säuren vollziehen, ist auch mit Umlagerungen der Benzylaminbasen zu Diaminodiphenylmethanderivaten zu rechnen[15]).

Von besonderer Wichtigkeit ist der Umstand, daß man auch mehr als 1 Mol Formaldehyd je Mol Anilin zur Umsetzung bringen kann. Voraussetzung ist indes das Vorliegen vorgängig gebildeter Produkte vom Typ des Anhydro-p-Aminobenzylalkohols (bzw. der diesem nahestehenden Benzylaminbasen), indem Anhydroformaldehydaniline nicht mit Formaldehyd reagieren. Der hiermit zum Ausdruck kommende Unterschied zwischen Kettenkomplexen mit extern bzw. intern angeordneten aromatischen Kernen gelangt besonders deutlich zur Geltung, wenn man Anhydroformaldehydanilin einerseits, Verbindungen vom Typ der Anhydro-p-Aminobenzylalkohole andererseits mit Paraformaldehyd in Abwesenheit von Kontaktmitteln erhitzt. Während Produkte der letzteren Art sofort ansprechen, sind Anhydroformaldehydaniline hierzu nicht befähigt. Sie erlangen die hierzu erforderliche Eignung erst, wenn man saure Katalysatoren zusetzt, also Bedingungen schafft, unter denen sich der Übergang in den Anhydroaminobenzylalkoholtyp vollziehen kann[16]).

Trägt man Anhydroformaldehydanilin in eine ausreichende Menge verdünnter Salzsäure ein, so erhält man eine klare und beständige Lösung, die erst nach Zusatz eines Neutralisationsmittels eine Abscheidung (Anhydro-p-Aminobenzylalkohol) ergibt. Verwendet man indes Anilinchlorhydrat und überschüssigen Formaldehyd (also mehr als 1 Mol), dann erstarrt die zunächst ebenfalls klare Lösung zu einer festen, durchsichtigen und relativ formbeständigen Gallerte[17]). Neutralisiert man vor der Gallertbildung, dann fällt ein Produkt aus, das im Gegensatz zum bei ca. 215° schmelzbaren Anhydro-p-Aminobenzylalkohol in der Hitze nicht mehr erweicht, sondern verkohlt und auch nicht mehr in üblichen Mitteln (Kohlenwasserstoffen) gelöst werden kann[18]). Verpreßt man derartige Produkte, so ergeben sie harte und zähe Massen, die sich charakteristisch von den kolophoniumartig-spröden Preßlingen aus Anhydroformaldehydanilin unterscheiden[19]).

Alles dies deutet darauf hin, daß sich bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Verbindungen vom Typ der Anhydro-p-Aminobenzylalkohole Umwandlungen vollziehen, die etwa dem unter Einfluß eines Härtungsmittels erfolgenden Übergang eines Novolakharzes in ein Resitol oder Resit entsprechen. Es liegt durchaus nahe, auch im vorliegenden Fall die Wirkung des Formaldehyds analog zu bewerten, d. h. Vernet-

berg, Chem. Zbl. **24**, I, 2422, beschriebenen höhermolekularen Produkte aus Toluidinen bzw. Xylidin und Formaldehyd, die in Gegenwart von Schwefelsäure gewonnen sind, dem gleichen Typ an.

[9]) Kalle & Co., DRP. 83544; siehe auch E. Thiele, H. Weil, Ber. Dtsch. chem. Ges. **28**, 1650 (1895).

[10]) Kalle & Co., DRP. 93540.

[11]) Vgl. K. Frey, Helv. chim. Acta **18**, 496 (1935); Ciba, DRP. 562440, 565634, 602648.

[12]) Vgl. Farbwerke Höchst, DRP. 87934 (Bildung von Amidobenzylanilin).

[13]) Vgl. K. Frey, loc. cit., S. 497.

[14]) Ciba, DRP. 610087; Schweiz.P. 166403.

[15]) Kalle & Co., DRP. 96762.

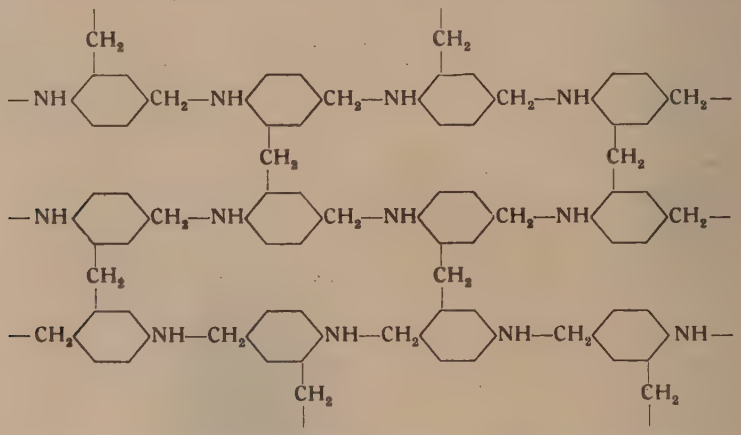
[16]) Ciba, Schweiz.P. 163552.

[17]) A. Allers, DRP. 168358.

[18]) Vgl. P. N. Raikow, Chemiker-Ztg. **1896**, 306.

[19]) K. Frey, loc. cit. S. 500.

zungen der Anhydro-p-Aminobenzylalkoholketten durch Einbau von Methylenbrücken zu vermuten. Da die anfallenden Produkte den Charakter sekundärer Basen aufweisen (Nitrosaminbildung) und bei der Reduktion (neben Harz) p-Toluidin ergeben, erscheint es berechtigt, zumindest der Hauptsache nach zwischen den aromatischen Kernen angeordnete Methylenbrücken zu vermuten, wobei die o-Positionen begünstigt sein dürften. Unter Berücksichtigung dieser Umstände ist von K. Frey[20]) eine Schemaformulierung in Vorschlag gebracht, die den wirklichen Verhältnissen weitgehend gerecht werden dürfte:



Die Menge des nach dem angedeuteten Verfahren direkt einkondensierbaren Formaldehyds liegt bei 0,5 Mol (d. h. 1,5 Mol je 1 Mol Anilin). Methylolgruppen scheinen nicht zur Ausbildung zu gelangen; die Produkte sind also nicht in dem Sinne „härtbar", wie das für Resolharze gilt, sondern sie entsprechen gleich von vornherein solchen Komplexen, wie sie bei Resolen nach vollzogener Umwandlung vorliegen. Ihre Verpreßbarkeit ist daher auch nur dem Umstand zu verdanken, daß sie thermoplastisch sind. Diese an sich unerklärbare Eigenschaft läßt u. a. zu, dasselbe Material wiederholt verpressen zu können, ohne daß sich ein Abfall der Thermoplastizität bemerkbar macht. Naturgemäß ergeben sich daraus gewisse Konsequenzen, z. B. die Notwendigkeit, die Preßlinge vor Entnahme aus der Form etwas abkühlen zu müssen, um Deformationen zu vermeiden.

Um aus dem schmelzbaren Anhydro-p-Aminobenzylalkohol (Fp. 214—216°) unschmelzbare thermoplastische Massen zu erzielen, genügt es übrigens, wesentlich weniger als 0,5 Mol CH_2O einzukondensieren. So ergeben sich schon preßfähige Massen, die allerdings noch sehr spröde Beschaffenheit aufweisen, wenn nur 0,1 Mol CH_2O eingelagert werden. Naturgemäß steigt die erforderliche Preßtemperatur mit der Menge des fixierten Formaldehyds; bei 0,2 Mol CH_2O werden ca. 150—160°, bei 0,5 Mol CH_2O ca. 200° benötigt. Im gleichen Sinn erhöht sich auch die Wärmebeständigkeit; man hat es in der Hand, den jeweiligen Bedürfnissen entsprechend Rechnung tragen zu können.

Von erheblicher Bedeutung ist der Umstand, daß für jede Reaktionstemperatur (zwischen 20 und 100°) eine bestimmte Kondensationsdauer gegeben ist, die zu einem Optimum der Eigenschaften führt. Wahrscheinlich ist bei Unterschreitung der betreffenden Zeiten der Formaldehyd noch nicht völlig in Reaktion getreten, während bei zu langer Reaktionsdauer sich andere Faktoren (eventuell Verschiebungen im Gleichgewicht der polymer-homologen Reihen) ungünstig auswirken. Die vorliegenden Beziehungen sind aus der Fig. 1 ersichtlich. Man erkennt, daß sowohl zu niedere, als auch erst recht zu hohe Temperaturen ungünstig wirken[21]).

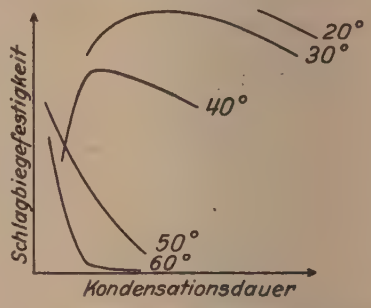


Fig. 1 (K. Frey, Helv. chim. Acta 18, 507).

Man hat auch versucht, durch Änderung der Umsetzungsbedingungen Produkte zu erzielen, die an Stelle fertiger Methylenbrücken Methylolkomplexe aufweisen, also im Sinne der Resolharze direkt härtbar sind. Dies ist bis zum gewissen Grade in der Weise realisierbar, daß man durch Arbeiten im Schoße nicht wässeriger Lösungen (Alkohol) und durch Anwendung organischer Säuren die allgemeinen Bedingungen mildert. Unter solchen Umständen lassen sich bis zu etwa 2 Mol Formaldehyd oder mehr mit Anilin vereinigen, wobei sauerstoffhaltige Harze härtbarer Art gebildet werden[22]). Das Ausmaß der Härtung ist indes begrenzt, indem niemals Produkte anfallen, die man im Sinne der Resite als hitzebeständig ansehen könnte. Ferner beginnen die Umwandlungen schon bei relativ niederen Temperaturen, was eine ziemlich

[20]) K. Frey, loc. cit. S. 501.

[21]) K. Frey, loc. cit., S. 505—507.

[22]) Vgl. Ciba, Brit.P. 266358; AEG., DRP. 598444, 598657, 600831, 607977, 652516; Franz.P. 717027, 717931, 722834, 775085; Brit.P. 395507, 441483; Schweiz.P. 161848, 165840; usw.

labile Konstitution andeutet[23]). Produkte dieser Art geben daher beim Erhitzen neben Wasser auch immer gewisse Mengen von Formaldehyd ab.

Dagegen kann man, ausgehend von den Oxybenzylaminbasen, ohne weiteres resolartige Erzeugnisse gewinnen, die normal härten und den Formaldehyd ausreichend stabil in Form von Methylolgruppen fixieren[24]).

b) Spezieller Teil.

Amin-Aldehydharze lassen sich in verschiedener Weise einteilen. Zunächst kann man lösliche und schmelzbare Produkte einerseits, unschmelzbare, thermoplastische Massen andererseits unterscheiden. Grundsätzlich gleichartig ist die Trennung in unvernetzte und vernetzte Erzeugnisse. Schließlich könnte man auch chemische Gesichtspunkte betonen.

Zur letzteren Möglichkeit ist indes zu sagen, daß eine exakte Definition Schwierigkeiten bereitet. K. Frey[25]) hat vorgeschlagen, eine Unterscheidung in 1. Azomethinharze, 2. Produkte vom Typ des Anhydro-p-Aminobenzylalkohols vorzunehmen. Bis zum gewissen Grad entspricht das den Begriffen des löslichen und schmelzbaren bzw. unvernetzten Harzes einerseits, der unschmelzbaren, thermoplastischen und vernetzten Masse andererseits. Es ist aber zu beachten, daß die Erzeugnisse der ersteren Art neben Azomethinen auch deren verschiedenartige Polymerisations- (Dimere, Trimere, Polymere) bzw. Umlagerungsprodukte (Benzylaminbasen, Anhydro-p-Aminobenzylalkohole) enthalten können, außerdem aber Diimide, Diaminodiarylmethane, Aminophenolalkohole usw.[26]). Da man gerade bei Erzeugung dieser Harzgruppe bezüglich Wahl der Amine (primäre, sekundäre, tertiäre Amine) bzw. auch der Aldehyde (Formaldehyd, Azetaldehyd, Benzaldehyd usw.) weitgehende Freiheiten besitzt und außerdem an keine bestimmte Art der Kondensation gebunden ist, muß auch mit weitgehendem Wechsel im Aufbau der jeweils erzielbaren Produkte gerechnet werden. Der Begriff „Azomethinharze" reicht also nicht aus, indem gegebenenfalls speziell Azomethine selbst gar nicht oder nur in ganz untergeordneten Mengen vorliegen. Aber auch bei den unschmelzbaren, vernetzten Massen ist nur unter bestimmten Voraussetzungen mit dem Auftreten von durch Methylenbrücken vereinigten Makrokomplexen mit Anhydro-p-Aminobenzylalkoholstruktur zu rechnen (Verwendung primärer aromatischer Amine in Verbindung mit Formaldehyd bei saurer Kondensation). Dagegen sind u. a. Amin-Furfurol- bzw. Amin-Akroleinprodukte zweifellos ganz anders aufgebaut[27]).

[23]) Nach K. Frey, loc. cit., S. 512, entspricht die Temperaturbeständigkeit der aus direkt härtbaren Amin-Aldehydharzen erzielbaren Preßlinge etwa derjenigen von Produkten mit 1,5 Mol einkondensiertem Formaldehyd.

[24]) Ciba, DRP. 610187; Schweiz.P. 166403.

[25]) K. Frey, Helv. chim. Acta **18**, 493 (1935).

[26]) Vgl. die Ausführungen des Vorabschnitts; siehe auch C. K. Ingold, H. A. Piggot, J. chem. Soc. **123**, 2745 (1923) (Reaktionen zwischen p-Toluidin und Formaldehyd); A. Eisner, E. C. Wagner, J. Amer. chem. Soc. **56**, 1938 (1934) (Methylamine aus primären Aminen und Formaldehyd); usw.

[27]) Vgl. u. a. den aus Akrolein-methylamin (Schiff'sche Base) hervorgehenden „Pyridokautschuk" von P. Silberrad, Gummi-Ztg. **25**, 1958 (1911).

Im Hinblick auf diese Verhältnisse ist für die nachfolgende Besprechung auf eine Einteilung nach chemischen Gesichtspunkten verzichtet und vielmehr zwischen

1. unvernetzten Produkten löslicher und schmelzbarer Art;
2. vernetzten Massen unschmelzbarer und thermoplastischer Natur

unterschieden.

1. Unvernetzte Produkte löslicher und schmelzbarer Art.

Die Harzprodukte dieser Gruppe stellen viskose bis kolophoniumartig-feste Stoffe dar, die meist eine vielseitige Löslichkeit entwickeln und bei relativ niedriger Temperatur erweichen bzw. schmelzen.

Als Typ der speziell mit

Formaldehyd

erzielten Produkte kann z. B. das von C. Böhler[28]) aus Anhydroformaldehydanilin gewonnene Harz angesehen werden.

Das Produkt bildet sich beim 10—12stündigen Erhitzen des Anhydroformaldehydanilins auf 130 bis 140° als klare, springharte Masse. Als vorteilhaft hat sich dabei ein Zusatz von Anilin erwiesen (Verbesserung der Löslichkeit in Benzol oder Alkohol); ferner kann man durch Mitverwendung von Alkalien oder Säuren die Ausbeuten erheblich steigern. Als wertvolle Eigenschaft des erzielbaren Harzproduktes wird die betont, die Löslichkeit anderer Natur- und Kunstharze zu erhöhen, sowie deren Glanz, Härte und Polierfähigkeit zu verbessern. Ebenso ist wichtig, daß sich das Harz ähnlich wie Naturschellack für Leuchtsätze u. dgl. benutzen läßt.

Ein ähnliches Erzeugnis läßt sich nach L. Light[29]) in der Weise gewinnen, daß man äquimolekulare Mengen aromatischer primärer Amine und Formaldehyd in Gegenwart von Essigsäure oder Salzsäure kondensiert. Zum Beispiel mischt man 50 Teile Anilin mit 5 Teilen Eisessig oder 0,2 Teilen Salzsäure und fügt nach Erwärmen auf 70° allmählich 40 Teile 40%ige Formaldehydlösung hinzu. Nach kurzem Erhitzen auf 90° erhält man ein weiches, gelbbraunes Harz, dessen Schmelzpunkt durch Nacherhitzen (bis 190—200°) auf 70° gebracht werden kann.

Weitere Vorschriften lauten dahin[30]), die Umsetzungen in neutraler wässeriger oder alkoholischer Lösung bzw. auch in Gegenwart geringer Mengen von Aminsalz vorzunehmen. Die Produkte erlangen durch Nacherhitzen im Vakuum Erweichungspunkte bis ca. 85°. Ähnliche Harze bilden sich auch in Anwesenheit größerer Mengen Salzsäure, wenn ein Anilinüberschuß vorliegt (1 Mol Formaldehyd, 2,25 Mol Anilin, 1,125 Mol HCl). Da die Reaktion durch 10stündiges Erhitzen auf 90—95° bewirkt wird, ist zumindest teilweiser Übergang in eine Benzylaminbase anzunehmen; außerdem entsteht Diaminodiphenylmethan[31]).

Sonstige Modifikationen der Harzbildung aus Anilin und Formaldehyd bestehen darin, in Gegen-

[28]) C. Böhler, DRP. 335984.

[29]) L. Light, Brit.P. 275725.

[30]) Vgl. I. G., DRP. 452009, 453276, 472824; Brit.P. 274155; Franz.P. 612306; siehe auch Ciba, Franz.P. 790960 (neutrale oder alkalische Kondensation von Anilin oder p-Toluidin mit mehr als 2 Mol Formaldehyd); Fibre Diamond, Franz.P. 644075.

[31]) A. Bytebier, Rev. Chim. Ind. **35**, 365 (1926); Chem. Zbl. **29**, II, 2514.

wart von Harz- bzw. Fettsäure zu kondensieren[32]). Die hierbei anfallenden Produkte sind löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Azeton, unlöslich in Wasser und Laugen. Im übrigen ähneln sie dem Schellack und sollen z. T. wie dieser benutzt werden. Auch fette Öle lassen sich mit Amin-Formaldehydharz vereinigen. Zum Beispiel setzt man Holzöl oder Leinöl erst mit Anilin (in Gegenwart von etwas Anilinchlorhydrat) zum Anilid um und behandelt mit Anhydroformaldehydanilin. Das Gemisch wird dann in Alkohol-Benzol gelöst und mit Formaldehyd nachkondensiert, was ein in Kohlenwasserstoffen lösliches, härtbares Harz ergibt[33]). Auch Kondensationen in Emulsion sind möglich[33a]).

Außer Anilin, Toluidinen usw. lassen sich auch andere primäre aromatische Amine benutzen, wie α- und β-Naphthylamin (gegebenenfalls zusammen mit primären Aminen der Benzolreihe[34])], Diamine[35]), Sulfanilsäure[36]), ferner sekundäre und tertiäre aromatische Amine, wie Methylanilin und Methyldiphenylamin[37]), Benzylanilin[38]), Nitrosodimethylanilin[39]), C-Alkylkarbazole[40]), Pyridin[41]) usw.

Die unter Heranziehung solcher Amine anfallenden Produkte stellen meist kolophoniumartige Stoffe dar, die für Lackzwecke geeignet sind. Die mittels Nitrosodimethylanilins erzielbaren Kondensate mit Formaldehyd (oder auch anderen Aldehyden) sind als Vulkanisationsbeschleuniger empfohlen, während die Sulfanilsäureharze für Appreturzwecke gedacht sind.

Auch aliphatische Amine können Verwendung finden. So ergibt z. B. die Umsetzung zwischen Polyalkylenpolyaminen, wie Triäthylentetramin und Formaldehyd, als Textilhilfsmittel geeignete Produkte[42]). Ferner gewinnt man durch gemeinsame Kondensation von Anilin und Butylamin mit Formaldehyd in alkoholischer Lösung mit wenig Phthalsäureanhydrid und nachfolgend mit viel Salzsäure Lackharze[43]). Schließlich muß auch die Umsetzung zwischen Hexamethylentetramin und Alkylhalogeniden[44]) als Amin-Formaldehyd-Kondensation gewertet werden, indem sehr wahrscheinlich vorgängig sekundäre und tertiäre Aminbasen gebildet werden, die sich dann mit Formaldehyd vereinigen.

Außer Formaldehyd haben auch sonstige Aldehyde

bei Amin-Kondensationen Anwendung gefunden. Das gilt zunächst für den Azetaldehyd, ferner dessen Homologe bis etwa zum Heptaldehyd[45]). Statt Azetaldehyd sind auch Azetylen [in Verbindung mit Quecksilbersalzen[46])], ferner Aldol[47]) sowie Krotonaldehyd[48]) benutzt. Unter den aromatischen Aldehyden steht der Benzaldehyd voran; die Möglichkeit einer Verwendung sonstiger Produkte dieser Art [etwa Zimtaldehyd[49])] ist indes sicher.

Als Amine kommen solche primären (Anilin, Toluidin, Xylidin, Naphthylamin, ferner Butylamin, Äthylendiamin, Phenylendiamin usw.), sekundären (Äthylanilin) bzw. auch tertiären Charakters (Diäthylanilin) in Betracht[50]).

Die Kondensation wird meist sauerbewirkt, wobei außer Salzsäure oder Schwefelsäure auch Metallchloride[51]) oder organische Säuren [Oxalsäure[52]), Eis-

---

[32]) L. Berend, DRP. 222512.

[33]) Ciba, Franz.P. 770400; vgl. L. Lilienfeld, DRP. 259840 (Kunstmasse aus Holzöl mit p-Toluidin und Formaldehyd); siehe auch Österr.P. 54719; USAP. 1090730; vgl. DRP. 246443.

[33a]) Vgl. I. G., Franz.P. 782442 (als Emulgator wird oktadekansulfosaures Natrium benutzt).

[34]) Farbw. vorm. Meister, Lucius & Brüning, DRP. 303953, 305026.

[35]) I. G., G. Kränzlein, W. Eckert, DRP. 641674 (o-Phenylendiamin); I. G., Franz.P. 820969 (m-Phenylendiamin).

[36]) Pagani & Co., DRP. 654714; Ital.P. 341369; die Kondensation erfolgt alkalisch und ergibt härtbare Produkte.

[37]) C. Goldschmidt, Chemiker-Ztg. **29**, 33, 444 (1905).

[38]) W. Herzog, Österr. Chemiker-Ztg. **24**, 16, 28 (1921).

[39]) E. I. du Pont de Nemours & Co., USAP. 1624723.

[40]) I. G., R. Michel, F. Frick, H. Buschmann DRP. 505403, 550494, 552605; Brit.P. 354840; die Kondensation erfolgt in Gegenwart von Säure und ergibt klare, helle Lackharze, deren Erweichungspunkte ca. 95° erreichen. Bezüglich Darstellung der C-Alkylkarbazole vgl. Franz.P. 666718.

[41]) G. S. Petrow, Russ.P. 45602.

[42]) I. G., Franz.P. 819394.

[43]) E. I. du Pont de Nemours & Co., G. D. Graves, J. Harmon, USAP. 2101215.

[44]) Naugatuck Chemical Co., M. G. Shepard, H. S. Adams, USAP. 1471213; DRP. 448697; Brit.P. 207499; Canad.P. 242445; die Produkte dienen als Vulkanisationsbeschleuniger.

[45]) Vgl. u. a. Roessler & Hasslacher Chemical Co., A. Cambron, USAP. 1858577 (Butyraldehyd); E. I. du Pont de Nemours & Co., J. Williams, USAP. 1908093, 1939192 (Butyraldehyd); Soc. An. des Matières Colorantes etc. de St. Denis, G. Martin, R. Thiollet, Franz.P. 826717 (Butyraldehyd); Naugatuck Chemical Co., Franz. P. 692835 (Heptaldehyd); usw.

[46]) Vgl. Ciba, Schweiz.P. 129592, 131274/5/6, 132516/7/8/9; siehe auch N. Koslow und Mitarbeiter, Chem. Zbl. **37**, I, 4100/1; **38**, II, 2575.

[47]) Vgl. u. a. Farbw. vorm. Meister, Lucius & Brüning, DRP. 372855; I. G., Brit.P. 333941; Franz.P. 693750.

[48]) Vgl. Farbw. vorm. Meister, Lucius & Brüning, DRP. 372855; I. G., W. Kropp, DRP. 451734; USAP. 1640899; Brit.P. 270433; Franz.P. 612758; siehe auch Goodyear Tire & Rubber Co., Brit.P. 287445.

[49]) Vgl. Fibre Diamond, Franz.P. 35202, Zusatz zu Franz.P. 644075.

[50]) Vgl. u. a. Farbw. vorm. Meister, Lucius & Brüning, DRP. 300685, 372855 (primäre aromatische Basen); Grasselli Chemical Co., J. Williams, W. B. Burnett, Brit.P. 263853, 265930, 265931; Franz.P. 613040; Schweiz.P. 120521, 121250, usw. (primäre, sekundäre und tertiäre aromatische Amine, Butylamin, Äthylendiamin, ferner auch Guanidin); Soc. An. des Matières Colorantes etc. de St. Denis, Franz. P. 826717 (p-Phenylendiamin); usw.

[51]) Vgl. Roessler & Hasslacher Chemical Co., A. Cambron, USAP. 1858577 (Zinkchlorid, Aluminiumchlorid).

[52]) Farbw. vorm. Meister, Lucius & Brüning, DRP. 372855.

essig[53]), Ameisensäure[54]) oder Phenole[55])] Verwendung finden. Gegebenenfalls wird indes auch neutral oder basisch[56]) gearbeitet. Weiterhin kann man im Schoße organischer Lösungsmittel operieren[57]) oder (unter gewissen Voraussetzungen) eine Kondensation auf Faserstoffen vornehmen[58]).

Zur Charakterisierung einzelner Produkte sei folgendes angeführt:

Azetaldehyd-Aminharze: Bei der Kondensation äquimolekularer Mengen der Komponenten in Gegenwart von Salzsäure[59]) oder Oxalsäure[60]), gegebenenfalls auch im Schoße organischer Lösungsmittel (Benzol, Tetralin usw.), werden unschwierig feste, kolophoniumartige Massen gewonnen, die für Lackzwecke geeignet sind. Eventuell lassen sich solche Harze auch mit Formaldehyd[61]) bzw. auch schwefliger Säure[62]) nachbehandeln, wobei sich die Eigenschaften noch verbessern. Beachtlich ist bei derartigen Erzeugnissen die sehr erhebliche Beständigkeit gegenüber Alkalien, der allerdings eine sogar ausgeprägte Säureempfindlichkeit gegenübersteht.

Besondere Bedeutung haben Azetaldehyd-Amin-Kondensate als Mittel zur Vulkanisationsbeschleunigung bzw. auch für den Alterungsschutz erlangt[63]). Da man für solche Zwecke ölige Kondensate bevorzugt, werden die Umsetzungsbedingungen meist so gelenkt, daß dieser Voraussetzung genügt wird. Das bedingt u. a. auch eine teilweise Abkehr von den sonst als normal anzusehenden Molproportionen; insbesondere wird der Aldehydanteil erheblich gesteigert (bis 2 Mol).

Kondensate mit sonstigen aliphatischen Aldehyden: Umsetzungen mit Butyraldehyd oder Heptaldehyd verlaufen in normaler Weise. Die Produkte sind ölig und werden als Vulkanisationsbeschleuniger bzw. Alterungsschutzmittel benutzt[64]). Nachbehandlung mit Luft in Gegenwart geringer Mengen Phenol ist eventuell vorteilhaft[65]).

Im Gegensatz hierzu sind die Kondensate mit Aldol[66]) bzw. Krotonaldehyd[67]) von harter Beschaffenheit, ohne indes Merkmale irgendwelcher Makromolekülbildung aufzuweisen. So zeigen alle Krotonaldehydharze mit primären aromatischen Aminen (Anilin, Toluidin, Naphthylaminen) Erweichungspunkte von etwa 70—85° bei ausgeprägter Löslichkeit in Äther, Benzol, Essigester, Solventnaphtha, Terpentinöl und fetten Ölen, wie Leinöl. Noch härter sind die Aldol-α-Naphthylaminharze, die Erweichungspunkte von über 200° erlangen und trotzdem in Eisessig, Benzol, Äther und Azeton löslich bleiben.

Kondensate mit Benzaldehyd: Produkte dieser Art sind in der Weise erzielbar, daß man Benzylidenverbindungen aromatischer Amine in An- oder Abwesenheit neutraler, basischer oder saurer Mittel (eventuell in Lösung) auf höhere Temperaturen erhitzt. Man kann indes auch die Komponenten direkt miteinander umsetzen[68]). Man erzielt in beiden Fällen harte Erzeugnisse, die sich infolge guter Verträglichkeit mit Benzolkohlenwasserstoffen bzw. auch fetten Ölen für Lackzwecke benutzen lassen.

Weitere Produkte: Obwohl auch Ketone die Fähigkeit besitzen, sich mit primären Aminen zu Schiff schen Basen umsetzen zu können, ist von den hierin liegenden Möglichkeiten einer Harzerzeugung anscheinend kein Gebrauch gemacht. Dagegen liegen aus neuerer Zeit einige interessante Vorschläge vor, bei denen u. a. auch bestimmte Ketonprodukte eine Rolle spielen.

So sollen z. B. gemäß Angaben der E. I. du Pont de Nemours & Co.[69]) Ketonharze mit primären oder sekundären Aminen bzw. auch Ammoniak vereinigt werden, worauf die Kondensate eine Reduktion erfahren. Als Ketonharze werden benutzt: Polymethylvinylketone bzw. sonstige Polymeren von Vinylketonen, ferner Harze aus hydroaromatischen Ketonen bzw. auch Phenol-Aldehydharze, die zuvor in entsprechender Weise hydriert und dehydriert worden sind. Die auf die angedeutete Weise erzielbaren Produkte werden als für Überzüge, Emulsionen, Schlichten usw. geeignet hingestellt.

In ähnlicher Weise empfiehlt sodann die I. G.[70])

---

[53]) E. I. du Pont de Nemours & Co., J. Williams, USAP. 1908093, 1939192.

[54]) I. G., Brit.P. 333941; Franz.P. 693750 (auch Oxalsäure bzw. Eisessig).

[55]) Vgl. Soc. An. des Matières Colorantes etc. de St. Denis, Franz.P. 826717.

[56]) Vgl. H. Rauch, DRP. 401726.

[57]) Vgl. u. a. Farbw. vorm. Meister, Lucius & Brüning, DRP. 300685, 372855.

[58]) Vgl. I. G., Brit.P. 426956, 452248.

[59]) Vgl. G. Schultz; siehe A. Eibner, E. Koch, Angew. Chem. 39, 1518 (1926).

[60]) Vgl. Farbw. vorm. Meister, Lucius & Brüning, DRP. 300685 (Azetaldehyd-Naphthylaminharz), 372855 (Azetaldehyd-, Aldol- bzw. Krotonaldehyd-Aminharze).

[61]) Vgl. Rubber Service Laboratories Co., D. H. Tompkins, USAP. 1659151; siehe auch Ciba, Schweiz.P. 132516/7/8/9 (Nachbehandlung eines aus Anilin durch Einwirkung von Azetylen und Quecksilberchlorid gewonnenen Produktes mit Formaldehyd im Schoße von Chlorbenzol).

[62]) Vgl. Rubber Service Laboratories Co., USAP. 1808084/5/6/7/8; 1973918.

[63]) Vgl. u. a. Naugatuck Chemical Co., USAP. 1626784, 1627230; Brit.P. 278815 (Halogenierungsprodukte der Aldehyd-Aminkondensate); Franz.P. 623862; Rubber Service Laboratories Co., USAP. 1639957, 1651931, 1659151/2, 1736310, 1737384, 1737391, 1808184/5/6/7/8; Grasselli Chemical Co., Brit.P. 263853, 265930, 265931; Franz.P. 613040; Schweiz.P. 120521, 121250; E. I. du Pont de Nemours & Co., DRP. 459699; Goodyear Tire & Rubber Co., Brit.P. 286288, 287445; British Dyestuffs Corp., Brit.P. 280661; Clayton Aniline Ltd., Brit.P. 316761, 326525, 317205; Roessler & Hasslacher Chemical Co., A. Cambron, USAP. 1754010, 1858577; usw.

[64]) Vgl. Soc. An. des Matières Colorantes etc. de St. Denis, Franz.P. 826717 (Produkte aus p-Phenylendiamin mit Butyraldehyd); E. I. du Pont de Nemours & Co., J. Williams, USAP. 1908093, 1939192 (Anilin-Butyraldehyd-Kondensat); Naugatuck Chemical Co., Franz.P. 692835 (Anilin-Heptaldehyd-Kondensat).

[65]) Vgl. Naugatuck Chemical Co., Franz.P. 692835 (116stündige Behandlung des Anilin-Heptaldehyd-Produktes mit Luft in Gegenwart geringer Mengen Phenol).

[66]) I. G., Brit.P. 333941; Franz.P. 693750.

[67]) I. G., W. Kropp, DRP. 451734; USAP. 1640899; Brit.P. 270433; Franz.P. 612758.

[68]) H. Rauch, DRP. 401726.

[69]) E. I. du Pont de Nemours & Co., C. H. Grennewalt, USAP. 2063158.

[70]) I. G., Brit.P. 497031; Franz.P. 838317.

eine Umsetzung von Oxogruppen enthaltenden Polymerisationsprodukten mit Ammoniak bzw. Alkyl- oder Arylaminen bzw. auch Hydrazin oder Phenylhydrazin. Als geeignete Polymere werden dabei bezeichnet: Polyakrolein, Polyvinylalkylketone, Polyvinylphenyl- oder -chlorphenylketone, sowie die Mischpolymerisate dieser Produkte bzw. ihrer Grundverbindungen mit u. a. Styrol, Akrylsäureestern, Vinylestern, Vinyläthern, Butadien usw. Die Umsetzung mit den Aminbasen kann zweckmäßig in Lösung oder Suspension erfolgen; dabei soll man je Mol Aminbase zwei Mol des Polymerisatproduktes verwenden. Die Erzeugnisse werden als helle bis gelbliche Harze bezeichnet, die in verdünnten Säuren löslich sind.

2. Vernetzte Massen unschmelzbarer und thermoplastischer Natur.

Die Bildung von als vernetzt anzusehenden und infolgedessen unschmelzbaren und nur noch thermoplastischen Amin-Aldehydmassen ist an die Erfüllung bestimmter Voraussetzungen gebunden. Einmal kommen für ihre Erzeugung nur primäre aromatische Amine in Betracht, also insbesondere Anilin und m-Toluidin. Weiterhin muß die Kondensation möglichst mit Formaldehyd erfolgen, der außerdem in einer Menge von mehr als 1 Mol je Mol Aminbase zu benutzen ist. Endlich eignen sich als Kondensationsmittel nur genügend saure Stoffe, insbesondere Salzsäure.

Darüber hinaus scheint indes noch die Konzentration einen maßgeblichen Einfluß auszuüben.

So erhielt A. Allers[71]) bei Umsetzung wässeriger Anilinchlorhydratlösung mit überschüssigem Formaldehyd in konzentrierten Systemen ohne weiteres feste und formbeständige Gallerten, weshalb er vorschlug, deren Entstehung für die Erzeugung gegossener Kunstmassen auszunutzen. Dagegen unterbleibt, wie aus Angaben von A. M. Nastukoff und P. M. Croneberg[72]) bzw. der Chem. Fabr. Pharma[73]) zu schließen ist, die Bildung solcher Gallerten, wenn man (unter sonst gleichen Umständen) in entsprechend verdünnten Lösungen operiert, wobei sogar bis zum Sieden erhitzt werden kann. Wenigstens erhielten die betreffenden Forscher in allen Fällen nur relativ niedrig schmelzende und in gewissen Lösungsmitteln (Pyridin, Nitrobenzol) lösliche Stoffe, die infolge ihrer Fähigkeit zum Übergang in Azofarbstoffe offenbar den Benzylaminbasen nahestehen.

Amin-Aldehydharze der vernetzten bzw. vernetzbaren Typen lassen sich entweder durch Vergießen oder Verpressen verarbeiten.

Die Möglichkeit eines Vergießens ist bereits, wie schon angedeutet, durch A. Allers erkannt. Die nach dessen Angaben erzielbaren Formgele entsprechen indes nicht den zu stellenden Voraussetzungen, da sie zu stark sauer sind und außerdem zur Riß- und Sprungbildung neigen. Eine wesentliche Verbesserung kann dagegen gemäß P. Haller und H. Kappeler[74]) erzielt werden, wenn man die Gele durch Behandlung mit anorganischen oder organischen Basen bzw. auch basischen oder neutralen und eventuell ganz schwach sauren Elektrolyten (Alkali- oder Ammoniumhalogeniden, -oxalaten) von Säure befreit und anschließend auswäscht. Die auch jetzt noch verbleibende porige Beschaffenheit, die sich aus der Art der Entstehung der Formlinge erklärt, läßt sich, wie die Gesellschaft für chemische Industrie (Basel)[75]) gefunden hat, durch anschließende Behandlung in der Hitze unter Druck beseitigen.

Die Entwicklung zum Preßharz nimmt ihren Ausgang von der Beobachtung, daß sich auch die als unschmelzbar anzusehenden pulverigen Amin-Aldehydkondensate unter Hitze und Druck mit ausreichender Plastizität ausstatten lassen, um eine homogene Verschweißung, gegebenenfalls in Gegenwart von Füllstoffen usw., zuzulassen. Naturgemäß kann die Operation erleichtert werden, wenn man schmelzbare Harze (zusammen mit Härtungsmitteln) benutzt oder den unschmelzbaren Produkten wenigstens Fließmittel zusetzt.

Die ersten Versuche zur Herstellung von Preßharzen waren darauf gerichtet, die von A. Allers beobachteten Gallerten gemäß den Vorschlägen von P. Haller und H. Kappeler zu reinigen und dann zu zerkleinern[76]). Hierbei können auch in einer beliebigen Phase des Verfahrens vor der Behandlung mit Alkali usw. Füllstoffe zugesetzt werden[77]). Die Verdichtung der auf diese Weise erzielbaren Produkte läßt sich je nach dem angewandten Druck regeln; bei ungefüllten Massen kann auf solche Weise ein spezifisches Gewicht bis etwa 1,25 erzielt werden.

Eine Abänderung des Verfahrens besteht darin, ein aus 1 Mol Anilin und höchstens 1 Mol Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure gewonnenes schmelzbares Harz zusammen mit einem Härtungsmittel (und gegebenenfalls Füllstoffen usw.) zu verpressen[78]). Ferner ist als vorteilhaft erkannt, unschmelzbaren Aminharzen 5—10 Proz. Fließmittel zuzusetzen[79]). Als hierbei geeignet sind u. a. benannt: Anhydroformaldehydanilin, schmelzbare Aminharze vom Anhydro-p-Aminobenzylalkoholtyp, o- und p-Phenolalkohol, Phenol, Anilin, ferner schmelzbare Phenol- oder Amin-Aldehydharze, Alkydharze usw., wobei gegebenenfalls zusätzlich Härtungsmittel mit benutzt werden.

Weiter kann man schmelzbare oder auch unschmelzbare Amin-Aldehydharze zusammen mit weiteren Mengen von Aldehyden usw. verarbeiten. Beispielsweise werden 100 Teile schmelzbares Harz aus 1 Mol Anilinchlorhydrat und höchstens 1,05 Mol Formaldehyd zusammen mit 30 Teilen Krotonaldehyd vermischt und (gegebenenfalls zusammen mit Füll-

---

[71]) A. Allers, DRP. 168358.

[72]) A. M. Nastukoff, P. M. Croneberg, DRP. 308839.

[73]) Chem. Fabr. Pharma G. m. b. H., DRP. 406218.

[74]) Vgl. P. Haller, H. Kappeler, Ciba, DRP. 487654, 496981, 562518; Brit.P. 266358, 274501, 306972; Schweiz.P. 123515, 125369/70, 127950/1, 132811; Holl.P. 20802; usw.

[75]) Ciba, Brit.P. 283965; Holl.P. 22751; usw.; siehe auch Brit.P. 486611.

[76]) Ciba, Schweiz.P. 125485, 125729; Brit.P. 284589; Franz.P. 646922; siehe auch Franz.P. 684318; vgl. G. S. Petrow, Russ.P. 51859.

[77]) Ciba, Schweiz.P. 142936; Franz.P. 37696, Zusatz zu Franz.P. 646922.

[78]) Vgl. Ciba, Brit.P. 342325, 342723; Franz.P. 37496, Zusatz zu Franz.P. 646922; Schweiz.P. 141223; Schwed.P. 60079, 70321; usw.

[79]) Vgl. Ciba, Brit.P. 342730; Franz.P. 37841, Zusatz zu Franz.P. 646922; Schweiz.P. 141224; siehe auch Brit.P. 343882; usw.

stoffen usw.) verpreßt[80]). An Stelle von Krotonaldehyd lassen sich u. a. auch folgende Stoffe benutzen: Paraformaldehyd, Furfurol, Paraldehyd, Benzaldehyd, Salizylaldehyd, Furfuramid, Hexa, Phenoldialkohole usw.

Besonders umfassend ist schließlich der Vorschlag, Schiff'sche Basen mit Säure zu behandeln und die nach Neutralisation mit Alkali gewonnenen Pulver zu waschen, zu trocknen und heiß zu verpressen, wobei wiederum Füllstoffe usw. zugegen sein können[81]). Bei dieser Arbeitsweise sind sowohl schmelzbare, als auch unschmelzbare Harze erzielbar. Die ersteren erhalten Zusätze von Härtungsmitteln, die letzteren dagegen werden mit Fließmitteln kombiniert.

Eine Reihe von Vorschlägen bezieht sich auf die Art und Weise, in welcher die Füllstoffe mit den Harzen vermischt werden können.

Hierbei ist zunächst als vorteilhaft erkannt, wenn die Füllstoffe dem noch feuchten Primärharz zugesetzt werden[82]). Besonders empfehlenswert ist weiterhin eine Ausfällung der Harze auf den Füllstoffen[83]), was namentlich dann gegeben erscheint, wenn Faserstoffe vorliegen[84]). Zum Beispiel kondensiert man Anilinchlorhydrat und Formaldehyd in Gegenwart der Füllstoffe, zerkleinert die Gallerte durch Rühren, behandelt mit Alkalilauge, wäscht aus und trocknet bei 70° im Vakuum. Oder man setzt das Amin mit Formaldehyd in Gegenwart von Salzsäure bei 40° um und vermischt die Harzlösung im Holländer mit Faserstoffen, auf denen sich bei Alkalizusatz das Harz niederschlägt.

Nachdem erst einmal die Möglichkeit der Herstellung von Preßharzen auf Amin-Aldehydbasis erkannt war, ist man bemüht gewesen, die Methoden zur Bereitung entsprechender Produkte nach Möglichkeit auszubauen.

Unter anderem ist versucht worden, an Stelle von Salzsäure sonstige Kondensationsmittel anzuwenden, wobei namentlich Phthalsäure Eignung gezeigt hat. Der Vorteil besteht darin, daß sich eine Neutralisation bzw. Entfernung des Kondensationsmittels erübrigt; außerdem härten die Produkte ausreichend bei relativ niedrigen Temperaturen, was bei Herstellung von Schichtkörpern eine Faserschädigung zu vermeiden erlaubt.

Zum Beispiel erzeugt man für entsprechende Zwecke ein Harz aus 3000 Teilen Formaldehyd (30 Proz.), 200 Teilen Phthalsäure, 2 Teilen Zinnchlorür und 880 Teilen Anilin, das in Benzol oder Benzol-Alkohol gelöst und in dieser Form zur Tränkung von Papierbahnen benutzt werden kann[85]). Weiterhin zeigen mit Hilfe von aromatischen Säuren, deren Anhydriden oder auch aliphatischen Karbonsäuren bereitete Anilin-Formaldehydharze besondere Eignung für den Spritzguß, da sie längere Zeit auf Temperaturen von 120 bis 180° erhitzt werden können, ohne wesentliche Veränderungen ihres Fließvermögens zu erfahren[86]). Interessant ist ferner die Möglichkeit, unter Verwendung von Phthalsäureanhydrid eine Preßmasse auf trockenem Wege gewinnen zu können. Zum Beispiel kalandriert man eine Mischung von 125 Teilen Holzmehl, 93 Teilen Anilin, 75 Teilen Paraformaldehyd und 8,3 Teilen Phthalsäureanhydrid bei 120—140° bis zur Verfestigung, worauf man zerkleinert und verpreßt[87]).

Ferner ist empfohlen, die Kondensation der Amine mit Formaldehyd in Gegenwart von Phenolen durchzuführen, wobei Produkte gewonnen werden, die erst bei höheren Temperaturen härten. Zum Beispiel setzt man 100 Teile Anilin und 90 Teile Formaldehydlösung in Gegenwart von 20 bis 25 Teilen Kresol um und dampft unter 500 mm bei 150° ein. Man erhält ein zunächst lösliches und schmelzbares Harz, das als Imprägniermittel oder Bindemittel für Füllstoffe benutzt werden kann und oberhalb 170° unlöslich und unschmelzbar sowie unempfindlich gegenüber Alkalien wird[88]). Verfahren dieser Art[89]) sind insofern sehr variationsfähig, als man an Stelle von Anilin auch sonstige Amine benutzen kann (aromatische primäre, sekundäre und tertiäre Amine, aliphatische Amine und Diamine, Zyklohexylamin usw.), während Kresol durch Phenol, Xylenol oder Resorzin ersetzbar ist. Naturgemäß stufen sich je nach Wahl der Komponenten die Eigenschaften der erhältlichen Harze entsprechend ab.

Hinzuweisen ist ferner auf eine besondere Art der Kombination von härtbarem Phenolharz mit Aminharz, die darin besteht, das in Alkohol unter Zusatz von Natronlauge gelöste Phenolharzprodukt der sauren Kondensationslösung aus Amin und Formaldehyd zuzusetzen, wobei eine gemeinsame Ausfällung beider Produkte erfolgt[90]).

Weiterhin wäre zu bemerken, daß sich die Fließfähigkeit der Amin-Preßharze und zugleich ihre Wärmebeständigkeit erheblich steigern lassen, wenn man bei der Kondensation die Menge des Formaldehyds über das normale Ausmaß erhöht, wobei bis ca. 10 Mol gegangen werden kann[91]).

Demgegenüber ist von Interesse, daß man indes auch gegebenenfalls ohne Formaldehyd auskommen kann, wenn man die Amine usw. mit aliphatischen Polyhalogen-Kohlenwasserstoffen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen, die Halogen in aliphatischen Seitenketten gebunden enthalten, umsetzt[91a]).

Zahlreiche Bemühungen sind ferner auf Erzielung von Lösungen der Amin-Harze gerichtet. Das bereitete insofern Schwierigkeiten, als die vernetzten

[80]) Vgl. Ciba, Franz.P. 719574, 719636, 750025; siehe auch Franz.P. 646922 mit Zusätzen 37496, 37696, 37841; Schweiz.P. 153498, 159168, 163552; usw.

[81]) Vgl. Ciba, DRP. 559324, 594926; Brit.P. 342767; Franz.P. 683914.

[82]) Vgl. Ciba, Schweiz.P. 154520; Brit.P. 368300; Comp. Thomson-Houston, Franz.P. 694669 mit Zusätzen 38433, 38869; usw.

[83]) Vgl. Ciba, DRP. 562943; Schweiz.P. 142936, 160761; Österr.P. 120862, 127008; Poln.P. 10636, 12934; usw.

[84]) British Thomson-Houston Co., Brit.P. 352140, 363688; USAP. 1812749; Comp. Thomson-Houston, Franz.P. 737718.

[85]) Intern. General Electric, AEG., Brit.P. 395507; siehe auch British Thomson-Houston Co., Brit.P. 449522.

[86]) AEG., H. Burmeister DRP. 600831.

[87]) AEG., Franz.P. 740556.

[88]) Vgl. Fibre Diamond, Franz.P. 644075 mit Zusatz 35202.

[89]) E. I. du Pont de Nemours & Co., J. Harmon, F. M. Meigs, USAP. 2098869.

[90]) Canadian General Electric Co., P. F. Schlingmann, R. H. Kienle, Can.P. 364283.

[91]) Vgl. Ciba, DRP. 598061; Schweiz.P. 163020; Franz.P. 757038.

[91a]) I.G. s. Brit.P. 489173; Franz.P. 830227.

Produkte praktisch keine Lösefähigkeit aufweisen bzw. nur in ungewöhnlichen Mitteln, wie Chlorhydrinen, gelöst werden können[92]). Als Ausweg bot sich u. a. die Möglichkeit dar, schmelzbares Harz aus 1 Mol Amin und 1 Mol Formaldehyd zu erzeugen und das betreffende Produkt dann zusammen mit einem Aldehyd, wie Furfurol oder Krotonaldehyd, zu lösen[93]). Die Lösungen selbst sind für Lackzwecke, als Imprägnier- und Bindemittel verwendbar, entsprechen also den üblichen Resolharzlacken. Als dritte Möglichkeit ergab sich schließlich eine Kondensation in Abwesenheit von Säuren usw. unter milden Bedingungen, wobei wahrscheinlich der Formel

$$R \cdot N \begin{matrix} CH_2 \cdot OH \\ CH_2 \cdot OH \end{matrix}$$

entsprechende Primärprodukte anfallen. Diese können durch Säure umgelagert werden, wobei man in solchen Lösungsmitteln arbeitet, welche nicht nur die Ausgangsstoffe, sondern auch die Sekundärprodukte aufnehmen können[94]).

Besondere Methoden sind sodann zur Erzeugung von speziell in Benzol löslichen Harzprodukten entwickelt, wobei zugleich die Möglichkeit besteht, Methylolkomplexe einzukondensieren, also direkt härtbare Erzeugnisse zu gewinnen.

Das Verfahren kann so ausgeführt werden, daß man erst den Aldehyd in ein Azetal umwandelt, das dann mit Anilin umgesetzt wird; man kann indes auch das Anilin gleich von vornherein zugegen sein lassen.

So wird in dem einen Fall[95]) erst eine Mischung aus 200 Teilen Phthalsäure, 3000 Teilen Alkohol, 2,5 Teilen $SnCl_4$ und 3000 Teilen Formaldehydlösung (30proz.) bereitet, der man nach einigem Stehen bei 45° allmählich unter Rühren 880 Teile Anilin zusetzt. Nach ca. 16stündigem Stehen wird das gebildete Harz abgetrennt. Es wird in Benzol gelöst und in dieser Lösung zwecks Reinigung mit Alkali geschüttelt, worauf man trocknet. Die Benzollösung kann als Lack, als Imprägnierungsmittel usw. Verwendung finden. Diese Arbeitsweise ist sehr variationsfähig. So kann man an Stelle von Anilin auch Toluidin oder Naphthylamin benutzen; ferner läßt sich der Formaldehyd durch Azetaldehyd, Krotonaldehyd, Benzaldehyd oder Furfurol ersetzen; weiterhin eignen sich außer Phthalsäure auch deren Anhydrid sowie Oxalsäure; endlich ist $SnCl_4$ u. a. durch $MgCl_2$ vertretbar. Härtbarkeit setzt das Vorliegen bestimmter Molproportionen zwischen Amin und Formaldehyd voraus, die zu 1 : 1,5 angegeben sind. Im übrigen sind die Harzprodukte widerstandsfähig gegen Alkalien und für Isolierstoffe geeignet.

Im Fall der unmittelbaren Einkondensation der Aminbase wird z. B. so gearbeitet, daß man 93 Teile Anilin, 90 Teile Eisessig, 300 Teile Alkohol, 0,5 Teile $ZnCl_2$ und 300 Teile Formaldehydlösung (30 Proz.) bei 65—70° während ca. 1 Stunde rührt, worauf man das gebildete Harz abtrennt und trocknet. Auch jetzt wird ein in Benzol lösliches Erzeugnis gewonnen[96]). Die Produkte sind an sich nicht schmelzbar, lassen sich indes heiß verpressen, wobei sie zugleich unlöslich werden. Auch diese Arbeitsweise ist sehr variationsfähig[97]).

Die mechanischen und elektrischen Eigenschaften der Amin-Aldehydharze sind recht beachtlich. So zeigen z. B. ungefüllte Preßmassen nach K. Frey[98]) Zugfestigkeiten bis 700 kg/cm², Biegefestigkeiten bis 1200 kg/cm² und Schlagbiegefestigkeiten bis zu 25 cmkg/cm². Das sind Werte, welche die von ungefüllten Resitmassen teilweise sogar erheblich übertreffen und an die von Akrylesterpolymerisaten heranreichen.

Unter den elektrischen Eigenschaften ist besonders die relative Kriechstromfestigkeit zu betonen, der sich eine gute Brennbarkeitsziffer zugesellt. Nach A. Imhof[99]) haben sich diesbezüglich unter Zugrundelegung der Verfahren des Schweizer elektrotechnischen Vereins (SEV.) folgende Verhältnisse ergeben:

Kriechstromsicherheit[100]).

Aminoplastprodukte	kriechsicher
Plexigum	über 800 sec
Anilinharz/Asbest	300—800 sec (bis 1800 sec)
Phenoplast/Asbest	desgl.
Polystyrol	390 sec
Phenolgießharz	22—35 sec
Phenolpreßharz	desgl.

Brennbarkeit nach dem SEV-Verfahren
(Bestimmung des Entflammungspunktes im Tiegel)

Hartpapiere	280—300°
Hartgewebe	260—310°
Anilinharz	360°
Polystyrol	300°
Akrylharzplatten	360°
Phenolgießharz	290—300°

Bei Verarbeitung der Anilinharze ist auf deren relativ geringe Fließfähigkeit Rücksicht zu nehmen, die auch eine Verwendung für den Spritzguß zumindest stark erschwert. Jedenfalls dürfen nur kleine Fließwege in Betracht kommen, was beim Bau der Formen zu beachten ist. Günstig ist ein Zusatz von Aktivierungs- bzw. Härtungsmitteln. Normale Verarbeitung ist zwischen 150—160° bei 100—400 kg/cm² möglich. Die ungefüllten Produkte zeigen meist braune, halbdurchsichtige Beschaffenheit und sind bis etwa 120° wärmebeständig. Diese Ziffer kann durch Zusatz geeigneter Füllstoffe überschritten werden. Oberhalb 200° erfolgt Zersetzung, vorher gute plastische Verformung. Abfälle entstehen

[92]) Ciba, DRP. 539352; Franz.P. 684317.

[93]) Ciba, Schweiz.P. 161570; Franz.P. 719929, 749963; Brit.P. 373358.

[94]) Ciba, Schweiz.P. 180969, 184793; Brit.P 448215; Franz.P. 795883.

[95]) AEG., Schweiz.P. 165840; Franz.P. 717027, 722834; die Menge des Formaldehyds kann bis etwa 3 Mol gesteigert werden.

[96]) AEG., Franz.P. 717931.

[97]) Vgl. AEG., DRP. 652516; Brit.P. 441483; Franz.P. 775085; siehe auch DRP. 607977 (Verbesserung der Wärmebeständigkeit durch Nacherhitzen, gegebenenfalls in Gegenwart von Aldehyden; auf solche Weise erhöht sich bei einem ohne Aldehydzusatz verpreßten Harz die Martenszahl von ca. 40° auf ca. 96° bei 48stündigem Nacherhitzen auf 130 bis 145° und auf etwa 115° bei weiterer 24stündiger Nachbehandlung).

[98]) K. Frey, Helv. chim. Acta **18**, 509 (1935); Kunststoffe **1935**, 307.

[99]) A. Imhof, nach Kunststoffe **1939**, 89.

[100]) Vgl. Kunststoffe **28**, 296 (1938).

nicht, da die Massen ihre Verpreßbarkeit dauernd behalten. Die Produkte sind beständig gegen Wasser, Öle, alkalische Laugen, die meisten organischen Lösungsmittel usw., nicht aber gegenüber stärkeren bzw. konzentrierteren Mineralsäuren oder organischen Säuren. Der Schwund beträgt etwa 0,5 Proz. Der Oberflächenwiderstand liegt bei etwa 400000 Megohm; die Dielektrizitätskonstante ist 3,5, während sich für die Durchschlagsfestigkeit etwa 10 kV/mm und für tg δ je nach Feldstärke zwischen 0,12—0,02 (bei 50 Perioden) liegende Werte ergeben.

Während die Amin-Aldehydharze auch bei weitgehender Vernetzung immer eine gewisse Plastizität und (gegenüber bestimmten Lösungsmitteln wie den Chlorhydrinen) Quellbarkeit aufweisen, lassen sich

Amin-Furfurolharze

in völlig unlöslichen, auch in der Hitze harten Modifikationen erzeugen. Das Ausmaß, in dem diese Eigenschaften entwickelt werden, hängt dabei vom Komponentenverhältnis und der Zeit ab, indem zunächst Vorstufen auftreten, die zumindest erweichbar und infolgedessen auch gut verpreßbar sind, gegebenenfalls aber auch gelöst werden können.

So erhielt G. Meunier[101]) durch Erhitzen von Furfurol mit Anilin ein in Benzol und Alkohol lösliches Harz, das für Lackzwecke benutzt werden kann, und glänzend schwarze, bei ca. 50—60° allmählich erhärtende Überzüge liefert. Zusatz von Zinkchlorid wirkt dabei härtungsbeschleunigend.

Besonders eingehend ist die Kondensation zwischen Aminen und Furfurol von G. H. Mains und H. Philipps[102]) untersucht. Dabei hat sich ein sehr abgestuftes Verhalten der einzelnen Amine ergeben. So reagieren Anilin, m-Nitranilin, p-Toluidin und α-Naphthylamin beim Erhitzen auf 150—200° unter Bildung schwarzer Harze, während β-Naphthylamin und m-Toluylendiamin schon bei 25° mit dem Aldehyd umgesetzt werden können. Demgegenüber erfordern o-Toluidin und Xylidin Zusatz von konzentrierter Salzsäure, während sich Amylamin, Dimethylanilin, Diphenylamin und m-Phenylendiamin als praktisch indifferent erwiesen. Mit p-Nitranilin, Benzidin und Toluidin wurden auch kristallisierte Verbindungen erhalten. Die einzelnen Harze zeigen Löslichkeit in Benzol, Alkohol, Azeton, weniger in Terpentinöl, und sind in Wasser unlöslich. Furfurol selbst ist ebenfalls ein guter Löser. Die Produkte sind für Lackzwecke geeignet und ergeben bei längerer Erhitzung mehr oder weniger unlösliche Filme.

Das Furfurol kann für die Zwecke der Reaktion mit z. B. Anilin oder sonstigen primären aromatischen Aminen auch in sehr verdünnter Lösung benutzt werden[103]). Gegebenenfalls ist schon das etwa 1 bis 2 Proz. Furfurol enthaltende wässerige Destillat verwendbar, das sich beim Destillieren von Stroh, Sägemehl, Maiskolben usw. mit Säuren ergibt[104]).

Furfurol-Aminharze sind auch unter Zugrundelegung von schmelzbaren Amin-Formaldehydharzen erzielbar. Ferner kann man statt Furfurol Furfuramid benutzen[105]).

[101]) G. Meunier, Franz.P. 472384.

[102]) G. H. Mains, H. Phillips, USAP. 1441598; Chem. metallurg. Engng. **24**, 661 (1921).

[103]) Vgl. P. Knapp, USAP. 1696490.

[104]) Nach T. S. Huxham, USAP. 1606943, wirkt Amin-Furfurolharz gegenüber Phenol-Aldehydharz als Härtungsmittel.

[105]) Vgl. Anm. 80.

Die Amin-Aldehydharze finden ausgedehntere Verwendung für Preßzwecke und als Imprägnierungsmittel bei der Erzeugung von Schichtmaterial. Bei letzterer Art der Benutzung ergibt sich vor sonstigen Harzprodukten der Vorteil, daß infolge der innigen Durchtränkung der Papiere die Homogenität der Erzeugnisse gesteigert wird, also eine Schichtenbildung weitgehend unterbleibt. Sie zeigen daher unabhängig von der Schichtung selbst ein praktisch gleichartiges elektrisches Verhalten[106]).

Anhang.

Im Anschluß an die Besprechung der Phenol-Aldehyd- bzw. Amin-Aldehyd-Kondensationsprodukte sei kurz erwähnt, daß entsprechende Harze als

Austauschadsorbentien

hergerichtet werden können, wobei sowohl ein Kationen-, als auch Anionenaustausch in Betracht kommt[107]). Die Entwicklung dieses neuen Gebietes hat inzwischen erhebliche Fortschritte machen können, so daß heute Produkte zur Verfügung stehen, welche hinsichtlich der Leistungen den sonst benutzten Permutiten [Aluminatsilikaten[108])] nicht nur entsprechen, sondern in mancher Hinsicht überlegen sind[109]).

Voraussetzung für die angedeutete Art der Anwendung ist zunächst das Vorliegen praktisch unlöslicher und in den angewandten Medien (Wasser, Basen, Salze, Säuren, Alkohol) ausreichend beständiger Produkte. Ferner müssen die Harze den Charakter polyvalenter Festsäuren oder Festbasen besitzen, um mit Elektrolyten in umkehrbarer Weise reagieren zu können, etwa gemäß dem Schema:

Kationenaustausch:

$$\begin{aligned} Na_2\text{-Harz} + CaSO_4 &\rightleftarrows Ca\text{-Harz} + Na_2SO_4 \\ Ca\text{-Harz} + 2HCl &\rightleftarrows H_2\text{-Harz} + CaCl_2 \end{aligned}$$

Anionenaustausch:

$$\begin{aligned} OH\text{-Harz} + HCl &\rightleftarrows Cl\text{-Harz} + H_2O \\ Cl_2\text{-Harz} + Na_2SO_4 &\rightleftarrows SO_4\text{-Harz} + 2NaCl \end{aligned}$$

[106]) Amin-Aldehydharze sind unter den Namen „Cibanit" bzw. „Iganil" im Verkehr; bezüglich wesentlicher Eigenschaften vgl. K. Frey, Helv. chim. Acta **18**, 510 (1935); Kunststoffe **1935**, 396. Zur Verwendung vgl. u. a. Ciba, Brit.P. 371481 (Holz- und Fournierverleimung, Überzüge auf Papier); Schweiz.P. 148809 (Schallplatten, Grammophonteile, Radioapparate, Telephone usw.); Franz.P. 779680 (wasserfeste Vulkanfiber); Canad.P. 337372 (Schichtmaterial); British Thomson-Houston Co., Brit.P. 352140 (Preßharze auf Anilin-Furfurolbasis); Schenker, Schweiz. Apotheker-Ztg. **74**, 269 (1936) (Salbentöpfe aus Cibanit-Preßmasse „Cibanoid"); usw.

[107]) Vgl. B. A. Adams, E. L. Holmes, J. Soc. chem. Ind. **54**, 1 (1935); Lessing, ebenda **57**, 61 (1938); E. L. Holmes, Bath, Engineering **1938**, 82; B. A. Adams, Chem. Age **38**, 117 (1938); vgl. R. Grießbach, Angew. Chem. **1939**, 215; Beiheft 31 zur Angew. bzw. Chem. Fabrik, **1939**; siehe auch I. G., Franz.P. 820969; Permutit Co., E. L. Holmes, L. E. Holmes, W. G. Prescott, Brit.P. 506291; National Aluminate Co., W. H. Kirkpatrick, USAP. 2106486; usw.

[108]) Bezüglich Permutiten vgl. F. Ullmann, Enzyklopädie, 2. Aufl., Bd. 8 (1931), 324.

[109]) In Deutschland sind entsprechende Produkte unter der Bezeichnung „Wofatite" entwickelt worden; vgl. A. Richter, Angew. Chem. **1939**, 679.

Als Grundprodukte für die beiden Arten von Austauscherharzen benutzt man Phenol-Formaldehyd-Resite bzw. Amin-Aldehyd-Kondensate. Außerdem kondensiert man in die Produkte noch Gruppen sauren (z. B. $—SO_3H$) bzw. basischen Charakters (etwa $—NH_2$) ein. Diesbezüglich stehen zahlreiche Möglichkeiten zur Verfügung[110]), so daß sich die benötigten Abstufungen in der Wirkungsweise der Produkte leicht erzielen lassen. Zwecks Herbeiführung der erforderlichen Oberflächenentwicklung bewirkt man z. B. Resitbildungen auf großoberflächigen Trägerstoffen, etwa Bimsstein oder Koks. Bei Amin-Aldehyd-Kondensaten kann man auch die Gallertbildung heranziehen und die natürliche Porosität dieser Gele nach der Eintrocknung ausnutzen[110a]).

Auf die angedeutete Art sind schon jetzt eine ganze Reihe technisch verwertbarer Produkte geschaffen, über welche R. Grießbach folgende Übersicht gegeben hat:

Typ	Wirksame Gruppen	Anwendungsbereich
	1. Kationenaustauscher	
1. R-Harz	—OH	phenolische Hydroxylgruppen	Neutralaustausch
2. C-Harz	—COOH	Karboxylgruppen	Neutralaustausch, Pufferung
3. A-Harz	$—CH_2 \cdot SO_3H$	ω-Sulfonsäuregruppen	Neutralaustausch, H-Austausch, Pufferung
4. K-Harz	$—SO_2H$	aromatische Kernsulfosäuregruppen	H-Austausch
5. P-Harz	wie 3, 4	doppelt gehärtet	wie 3, 4, heiße Lösungen, saure oder alkalische Beanspruchung
	Anionenaustauscher		
6. N-Harz	$—NH_2 = NH—$	aromatische Amino- und Iminogruppen	Neutralaustausch
7. M-Harz	$—NH_2 = NH—$	aliphatische Amino- und Iminogruppen	Neutralaustausch, OH-Austausch, Komplexadsorption

Von bereits erprobten bzw. als möglich erkannten Anwendungsmöglichkeiten sind folgende zu erwähnen:

1. Enthärtung von Wässern (Neutralaustausch);
2. Partielle Entsalzung von karbonatreichen Wässern (Neutralaustausch in Verbindung mit teilweisem Wasserstoffaustausch);
3. Entsalzung von Wässern (aufeinanderfolgend Wasserstoff- und Hydroxylionenaustausch);
4. Anwendung für metallurgische und chemische Zwecke.

[110]) Vgl. die zitierte Literatur.

[110a]) Vgl. I.G., Franz.P. 830227; Brit.P. 489173.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Hassler, J. W.-Tyrone, Penna, **Die Adsorption als ein Mittel der Trennung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 640, 1940.)

Auf technischem Gebiet verwendet man das Adsorptionsverfahren häufig zur Entfernung von Verunreinigungen geringer Konzentration, welche sonst bei der Kristallisation, Filtration oder Destillation stören würden. Sind die zu adsorbierenden Stoffe als solche wertvoll, so werden sie durch die Art ihrer Abscheidung in konzentrierterer Form gewonnen. Oft ist eine selektive Adsorption möglich, welche die Anreicherung eines einzigen Bestandteils erlaubt. Der Grad und Charakter der Trennung werden durch die Anziehung zwischen dem festen Adsorbens gegenüber der Flüssigkeit einerseits und der gelösten Verunreinigung andererseits bestimmt sowie durch die Anziehung zwischen den beiden letzteren. Der Adsorptionseffekt wird weiter beeinflußt durch die Art und Konzentration der gelösten Stoffe, die Größe der festen Oberfläche, Temperatur, Zeit und p_H. Wesentliche Gesichtspunkte findet man in der logarithmischen Adsorptionsgleichung, der Auswahl des geeigneten Adsorbens und der richtigen Dosierung. Die Wiedererneuerung des Adsorbens und die Arbeitsgänge (Gegenstromverfahren), Perkolation und einfache Berührung nach dem Kontaktverfahren werden besprochen. Pr.

Kobe, K. A., und A. Vittone-Seattle, Wash., **Die Hydrierung von p-Cymol in der flüssigen Phase.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 775, 1940.)

Die günstigsten Bedingungen für die Erzeugung von p-Menthan aus p-Cymol unter Verwendung eines Katalysators aus Raney-Nickel werden mitgeteilt und die Eigenschaften des hydrierten Produktes dargestellt. Pr.

Lepsoe, R.-Trail, Brit. Columbia, **Die Chemie der Reduktion von SO_2.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 910, 1940.)

Laboratoriumsversuche über die Reduktion im Quarzrohr werden mitgeteilt. Die Reduktion kann durch Kohle oder durch Kohlenoxyd und Kohlenoxysulfid erfolgen. Zu der Reduktion in der reinen Gasphase müssen die Gase staubfrei über Al_2O_3-Katalysatoren geführt werden. Die Reduktion erfolgt rasch bei über 800°. Bei 250 bis 500° muß ein leicht hydroxyliertes, säurelösliches Al_2O_3 als wirksamer Katalysator benutzt werden. Pr.

Welge, H. J.-College Station, Texas, **Die Absorption von CO_2 in wässerigen Alkalien.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 970, 1940.)

Wenn Gase in Flüssigkeiten unter ausgesprochenen chemischen Reaktionen absorbiert werden, so hängt die Absorption charakteristisch ab von dem Reaktionsmechanismus und von der Schichtdicke des Flüssigkeitsfilmes, der unter den besonderen Rührbedingungen auftritt. Für das Beispiel der Aufnahme von CO_2 durch wässerige Alkalien besteht eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen den Reaktionsdaten und der Absorptionsgeschwindigkeit. Pr.

III. Kolloidforschung.

Hauser, E. A., und J. E. Lynn-Cambridge, Mass., **Die Trennung und Fraktionierung kolloider Systeme.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 659, 1940.)

Um die Teilchengrößen als solche und die Verteilung der Teilchengrößen in kolloiden Systemen zu bestimmen, kann man die Superzentrifuge nach Sharples zweckmäßig verwenden. Ein Verfahren wird mitgeteilt, welches Fraktionen gleicher Teilchengröße zu gewinnen erlaubt. Mathematische Ableitungen und Versuche, die sich hierauf beziehen, werden im einzelnen angegeben. Pr.

Bloomquist, C. R., und R. S. Shutt-Columbus, Ohio, **Suspensionen feiner Teilchen in organischen Flüssigkeiten.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 827, 1940.)

Das Sedimentvolumen von Glaskügelchen zwischen 5 und 15 μ Durchmesser wird in Wasser und in einer Reihe von organischen Flüssigkeiten ermittelt. Das Sedimentvolumen in organischen Flüssigkeiten stimmt mit demjenigen in Wasser überein oder nähert sich dem letzteren Wert als einem Minimum, je trockener das System gehalten wird. Ein Ausflocken der Teilchen bewirkt eine Vergrößerung des Sedimentvolumens. Und diese Ausflockung wird gefördert, wenn in der betreffenden organischen Flüssigkeit Wasser gegenwärtig ist und von den Teilchen oberflächlich adsorbiert wird. Ob die Tendenz für ein solches Ausflocken gegeben ist, läßt sich aus den Grenzflächenspannungen zwischen der betreffenden Flüssigkeit und Wasser voraussagen. Die Verhältnisse sind von Fall zu Fall verschieden: das Sedimentvolumen kann dem Wassergehalt der anderen flüssigen Phase proportional sein, oder aber es muß die betreffende Flüssigkeit fast mit Wasser gesättigt sein, ehe eine Ausflockung stattfindet. Pr.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Hixson, A. W., und J. D. Stetkewicz-New York, N. Y., **Titansulfatlösungen. Messungen des Brechungsindex und der Zähigkeit.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 1009, 1940.)

In angesäuerten Titansulfatlösungen werden Messungen des Brechungsindex, des Dispersionsgrades und der Zähigkeit durchgeführt. Die hierbei aufgenommenen Kurven weisen nicht unbedingt auf Komplexbildung oder auf die Bildung von chemischen Verbindungen bei bestimmten Konzentrationen oder Zusammensetzungen hin. Nur die Messungen der Zähigkeit lassen die Komplexbildung als wahrscheinlich annehmen. Die Daten der Lichtbrechungen sind additiv. Der Verlauf der Hydrolyse beim Kochen, kontrolliert durch den Brechungsindex und durch Analysen, veranlaßt den Vorschlag, für technische Zwecke den Brechungsindex im Zusammenhang mit der Dichte als Prüfverfahren zu benutzen. Pr.

V. Kosmische Physik, Mineralogie und Agrikulturchemie.

Scharrer, K.-Gießen, **Moderne Probleme der Agrikulturchemie.** (Chemiker-Ztg. **66**, 173, 1942.)

Aus dieser Übersicht interessieren auf kolloidchemischem Gebiete wohl besonders die Angaben über den Humushaushalt und über den Basenaustausch der Böden. — Nach Scheffer unterscheidet man zwischen Nähr- und Dauerhumus. Letzterer wird durch $Ca^{\cdot\cdot}$ an die anorganischen Sorptionskomplexe des Bodens gebunden, seine Erhaltung und Anreicherung ist besonders wesentlich. Der Nährhumus dient den Mikroben als Kohlenstoffquelle und wird durch Messung der Bodenatmung ermittelt. Durch 80proz. H_2SO_4 lassen sich die beiden Humusarten trennen, in Azetylbromid lösen sich echte Huminstoffe nicht, so daß man sie auf diesem Wege von ihren Ausgangs- und Begleitstoffen trennen kann. — Die Sorption der anorganischen Bodenbestandteile wird hauptsächlich getragen vom Montmorillonit (zu 70 Proz.) und vom Glimmer (zu 30 Proz.). Der Glimmer, der auch $H^{\cdot}$-Ionen bindet, gibt die sorbierten Kationen leichter ab als der Montmorillonit. Die selektive Sorption wird ermittelt durch Auswaschen mit $Ca^{\cdot\cdot}$- und $NH_4^{\cdot}$-Azetat oder mit $MgCl_2 + BaCl_2$. Pr.

VI. Biochemie und Medizin.

Frey-Wyssling, A.-Zürich, **Die submikroskopische Struktur des Zytoplasmas.** (J. Roy. Microsc. Soc. **60**, 128, 1940.)

Das Zytoplasma zeigt Strukturviskosität, Doppelbrechung, Elastizität, Plastizität, Thixotropie usw. Es ist ein kolloides System von zwei kontinuierlich zusammenhängenden, gegenseitig sich durchdringenden Komponenten, deren eine fest ist und ein Netzwerk aus an den Überlagerungsstellen durch Haftpunkte gehaltenen Fäden bildet (Gelstruktur). Die leptonischen Strukturen vorkommender Proteine, Phosphatide und Lipoide werden dargestellt und an benachbarten Polypeptidketten die möglichen Molekelbindungen zur Erklärung der Haftpunkte (siehe auch Kolloid-Z. **85**, 148) behandelt. —r.

Caspersson, T.-Stockholm, und B. Thorell, **Der endozelluläre Eiweiß- und Nukleinsäurestoffwechsel in embryonalem Gewebe.** (Chromosoma **2**, 132, 1941.)

Gewebe der Hühnerembryonen ergaben nach Messungen des UV.-Absorptionsspektrums in den (frühesten) Stadien größter Wachstumsintensität erhöhte Konzentrationen von Pentosenukleotiden, sowie das Vorkommen hexonbasenreicher Eiweiße, zugleich ist der Nukleolarapparat gut entwickelt und pentosenukleotidreich. Wenn dieser „chemische Embryonaltyp" heranwächst, werden die Eiweiße in solche von saurerem Typ umgewandelt. —r.

Gigante, D.-Rom, **Über das Verhalten des Muzins und der Azidität des Magensafts beim Menschen in Beziehung zum Lebensalter.** (Riv. Patol. sper. **25**, 201, 1940.)

Bei 44 Personen im Alter von 15 bis 34 Jahren wurde nach dem Verfahren von Loeper 0,02 bis 0,34 Proz. Muzin gefunden, bei 36 Personen von 60 bis 90 Jahren 0,09 bis 0,46 Proz. Der Zunahme des Muzins im Alter geht eine Zunahme der Säurewerte voraus. R. E. Lg.

Frey-Wyssling, A.-Zürich, und E. Häusermann, **Über die Auskleidung der Mesophyll-Interzellularen.** (Ber. Schweiz. bot. Ges. **51**, 430, 1941.)

Nach den Benetzbarkeitsbestimmungen müssen die Zwischenzellräume von einer polaren Substanz ausgekleidet sein, welche in wachslösenden und proteinangreifenden Medien unlöslich ist; vermutlich handelt es sich dabei um Kutin, das die Wände als submikroskopischer Film überzieht. —r.

Dangeard, P.-Paris, **Über die reversiblen Strukturveränderungen der Kerne und des Zytoplasmas in Lufthaaren der Gurke.** (C. R. Acad. Sci. Paris **212**, 713, 1941.)

In Haarzellen von Cucumis werden durch 1 Proz. Essigsäure an Veränderungen hervorgerufen, die durch Übertragen in Wasser umkehrbar sind: Schaumbildungen am Plasma bzw. Feinkörnigkeit seines durchsichtigen Anteiles, Trübung des Kernes und Hofbildung um den Nukleolus, sowie leichte degenerative Wandlungen an den Plastiden. [Solche „Entmischungen" am lebenden Protoplasma sind zwar schon bekannt, aber an dem benutzten Objekt neu.] —r.

Ziegenspeck, H.-Augsburg, **Ein neuer Weg zur Erklärung der Beweglichkeit der Spaltöffnungen sowie des Streckungswachstums mit pharmakognostischen Ausblicken.** (Süddtsch. Apoth.-Ztg. **1941**, 201.)

Die Bewegungsvorgänge an Spaltöffnungen hängen außer von der Wandverdickung der Schließzellen wesentlich auch von der polarisationsmikroskopisch oder nach Anfärbung dichroitisch bestimmbaren Streichrichtung der Mizelle ab, wie hier an ausgebildeten Schließzellen mit radialer Mizellierung und vorwiegend tangentialer Dehnbarkeit gezeigt wird. —r.

Boehm, G.-Basel, **Über eine photodynamische Wirkung des Laktoflavins.** (Z. Vitaminforschg **11**, 129, 1941.)

Die isolierte Harnblase des Frosches kann mit dem Farbstoff sensibilisiert werden und dann bei Belichten Kontraktionen auslösen. Da Flavine in manchen lichtsensiblen Zellen vorkommen, könnten auch bei diesen photodynamische Vorgänge kontraktionsauslösend wirken. —r.

Baatz, I., **Die Bedeutung der Lichtqualität für Wachstum und Stoffproduktion planktontischer Meeresdiatomeen.** (Planta **31**, 726, 1941.)

Unter Versuchsbedingungen, bei denen das Licht (300—600 Lux) den begrenzenden Faktor bildet und Hungererscheinungen wie Starklichtwirkungen ausgeschlossen bleiben, wird der tägliche Zuwachs bei einer Grünalge am stärksten im Rot, am schwächsten im Grün, bei mehreren marinen Kieselalgen umgekehrt gefunden. Ökologisch sind letztere [bei denen vielleicht der Karotinoidkomplex an der photosynthetischen Lichtausnützung beteiligt ist] Schwachlicht- und Kühlwasserformen, die auch in größeren Wassertiefen gut fortkommen. —r.

v. Lehotzky, P., **Über das Altern.** (Arch. exp. Zellforschg **24**, 263, 1941.)

Die von Ruzicka angenommene p_H-Erhöhung ließ sich nicht feststellen. Eine Verschiebung des isoelektrischen Punktes nach der alkalischen Seite sei eher für die Verminderung der Quellfähigkeit der Gewebseiweiße verantwortlich zu machen. Dazu komme eine Verminderung der Produktion des Antagonisten des Adrenalins in der Nebenniere und dadurch eine Steigerung der Kontraktion von Blutgefäßen. R. E. Lg.

Bergenhem, B.-Stockholm, **Erythrozytenaggregation (Geldrollenbildung) und Stoffwechsel der roten Blutkörperchen.** (Arkiv Kem. Min. Geol. **14** B, Nr. 35, 1941.)

Die Annahme von Fåhraeus von 1921, daß eine Dehydratation der Erythrozytenoberfläche die Ursache sei, ist auch durch die späteren Arbeiten von Abramson u. a. nicht sicherer geworden. Weitere Beobachtungen von Fåhraeus sind hinzugekommen, welche die Vorgänge als verwickelter und chemisch bedingt erscheinen lassen.

Bergenhem baut auf der Tatsache auf, daß es beim Aufbewahren von Blutkörperchen bei 37° C zum Abbau von organischem Phosphor in den Körperchen kommt, und er weist nun nach, daß mit dieser Zunahme des anorganischen Phosphors die Aggregation sich vermindert. Seine Versuche zeigen, daß gleichzeitig mit den Veränderungen der Aggregationstendenz der Erythrozyten Veränderungen der Phosphorylierungsvorgänge in ihnen auftreten. Stoffwechselprozesse in den Zellen wirken also mit. Wie hierdurch die Oberflächenstruktur der Körperchen beeinflußt wird, das will er noch untersuchen.

Der Einfluß der Globulinverschiebung im Serum ist oft behandelt worden. Es fehlte aber eine Beziehung zwischen der Erythrozytenaggregation (Sedimentationsgeschwindigkeit) und dem Globulingehalt bei Anämien. Die vorgenannten Stoffwechselvorgänge geben vielleicht die Deutung hierfür. R. E. Lg.

Haas, H. T. A.-Leipzig, **Über die Beeinflussung des Histamingehalts der Haut durch Reizstoffe.** (Naunyn-Schmiedeberg's Arch. exp. Pathol. Pharm. **197**, 161, 1941.)

Da die Reizstoffe auf der unverletzten Haut immer im gleichen Sinne Erythem, Hyperämie und lokales Ödem hervorrufen, sprach U. Ebbeke (1917) die Vermutung aus, daß die Hautgefäß-Erweiterung eine mittelbare sei. T. Lewis (1927) vermutete das in einem Freiwerden von Histamin und verwandten Stoffen. Haas unterscheidet jetzt zwei Arten von Reizstoffen. Bei den ersten wird Histamin frei, bei den zweiten dagegen nicht. Die erster Art stimmen mit denen überein, welche H. Druckrey (1939) als Beeinflusser des Kernstoffwechsels erkannte, während die der zweiten Art nur Wirkung auf das Protoplasma entfalten. Zu den ersten Reizmitteln gehört auch ultraviolettes Licht und Röntgenstrahlung. Haas erinnert daran, daß in den Kernen reichlich Histone in salzartiger Verbindung mit den Nukleinsäuren vorkommen, und vermutet eine Abspaltung von Eiweißkomponenten mit folgender Freisetzung von Histamin. Weitere Stützen hierfür erbringt er ebenda Seite 284

durch Dunkelfeldbeobachtungen über Koagulationen im Kern der Eier niederer Organismen. R.E.Lg.

Knorr, M.-Hyg. Inst.-Univ.-Würzburg, **Über Gewinnung, Wirkung und Herkunft der keimschädigenden Stoffe („Bakterionoxine") im Mundspeichel.** (Arch. Hyg. **126**, 59, 1941.)

Die Möglichkeit, daß die antibakterielle Wirkung von Speichel auf einen Bakterienantigonismus der Speichelkeime gegenüber den Testbakterien zurückzuführen ist, läßt eine Gewinnung keimfreier Speichelfiltrate erstreben.

Bei der Verwendung von Kieselgurfiltern (Kieselgur auf Glasfiltern gröberer Porosität aufgeschlämmt) ergab sich wohl eine gewisse Bakterizidie des Filtrates, dies ließ sich jedoch in Kontrollversuchen auf die antibakterielle Wirkung der aus der Kieselgur gelösten Kieselsäure zurückführen. Der Kieselsäuregehalt eines dest. Wassers von 1 mg SiO_2/Liter konnte durch Kieselgurfiltration auf 40 mg SiO_2/Liter gesteigert werden.

Filtriert man dagegen Speichel durch Ganzglasbakterienfilter, so lassen sich unter Einhaltung einer bestimmten Technik bakterizide Speichelfiltrate gewinnen, deren Wirksamkeit auf von Anfang an im Speichel vorhandene Substanzen zurückgeführt werden muß.

Fängt man die Filtrate von Speichel durch Ganzglasbakterienfilter G 5/3 in Fraktionen auf, so gelingt es, in den ersten Fraktionen die stärkste Bakterionoxinwirkung zu erhalten — bis zu 99 Proz. der zugesetzten Keime können vernichtet werden. Es wird angenommen, daß diese Stoffe aus den Körperzellen der Mundhöhlenflüssigkeit stammen. Die zelligen Elemente des Speichels ergeben nach Zentrifugieren — und Aufarbeitung zu Digesten und Abgüssen wirksame Präparate.

Der Wirkungsabfall der Speichelfiltrate in späteren Fraktionen läßt sich dadurch gut erklären, daß die die Filterporen immer mehr zusetzenden geformten Bestandteile und die Schleimstoffe aus dem Bakterienfilter ein Ultrafilter machen, das die eiweißähnlichen oder an Eiweiß gebundenen Bakterionoxine zurückhält.

Nach Knorr sind die Bakterionoxine nicht thermolabil, ihre Wirkung wird durch Erhitzen für 30 Minuten bei 56° nicht zerstört, höchstens in schwächeren Konzentrationen vermindert. HK.

Neufeld, F., und Ortrud Schütz-Inst. Robert Koch-Berlin, **Untersuchungen über die Sonderstellung des Alkohols als Desinfiziens und über die Rolle der Adsorption bei Desinfektionsversuchen, insbesondere bei der Händedesinfektion.** (Z. Hyg. **123**, 396, 1941.)

Alkohol verliert in der Verdünnung mit Wasser sehr bald seine bakterizide Wirksamkeit, andererseits tötet er in kleiner Menge eine große Masse vegetativer Keime ab. Beides ist auf seine geringe Adsorbierbarkeit zurückzuführen.

Auch von der Haut wird er nicht adsorbiert, so daß sich, da keinerlei Nachwirkung vorhanden, die Desinfektionswirkung an der Haut viel sicherer beurteilen läßt. Der Alkohol dringt in tiefe Hautspalten gut ein, ohne unterwegs adsorbiert zu werden, daher seine Tiefenwirkung. Will man diese ausnützen, um andere Desinfizienzien mit Alkohol gleichsam als Vehikel in die Hauttiefe zu bringen, so scheitert das daran, daß diese Mittel (Sagrotan, Zephirol) aus dem Alkohol weg schon oberflächlich an die Haut adsorbiert werden. Das gleiche gilt für Jod in alkoholischer Lösung. Die Wirkung schwächerer Alkoholkonzentration läßt sich dagegen durch Zusatz kleiner Mengen von Türkischrotöl erheblich verstärken.

Sowohl Sublimat als auch Zephirol werden aus ihren Lösungen von Bakterien sehr stark adsorbiert. Die Sublimatwirkung läßt sich wie bekannt nach längerer Einwirkung durch Neutralisation noch aufheben; obwohl dagegen in der Seife ein gutes Neutralisationsmittel gegen Zephirol vorhanden ist, so ließ sich doch selbst nach ganz kurzer Einwirkung auf die Bakterien die Wirkung dieses Mittels nicht mehr aufheben, weder in der Kultur noch auch im Tierversuch.

Für Soproton ist kein Neutralisationsmittel bekannt. Es besteht aber kein Grund zur Annahme, daß einmal an Bakterien adsorbiertes Sagrotan wieder frei gemacht werden kann. Auch eine Wiederabgabe von der Haut ist nicht festzustellen. Sind Colibakterien in kleinster Menge im Gemisch mit lebenden oder durch Hitze abgetöteten anderen Bakterien zu vernichten, so ist dies durch die Adsorptionswirkung dieser Keime auf das Desinfizienz sehr schwer, es wird dadurch seine Konzentration zu sehr herabgesetzt. HK.

Prigge, R., und L. Kicksch-Staatl. Inst. f. exp. Therapie, Frankfurt a. M., **Experimentelle Untersuchungen über die giftigen Antigene des Ruhrbacillus Shiga-Kruse.** (Z. Hyg. **123**, 417, 1941.)

Das Shiga-Kruse Bakterium, ein Ruhrerreger, bildet zwei Arten von morphologisch nicht unterscheidbaren Kolonien, solche die aus endotoxinhaltigen Bakterien bestehen, O-Kolonien und solche, die aus endotoxinfreien Toxin bildenden Bakterien bestehen, o-Kolonien. Sie lassen sich so unterscheiden, daß ein Tropfen einer Aufschwemmung von Koloniematerial mit 1 Tropfen 0,2 proz. Trypaflavinlösung gemischt wird.

Die Bakterien der endotoxinfreien o-Kolonien werden kräftig agglutiniert. Zwischen S- und R-Kolonien und o- und O-Kolonien bestehen keinerlei gesetzmäßige Beziehungen. HK.

Dold, H., und F.W. Deck-Hyg. Inst. Univ. Freiburg i. Br., **Über antibakterielle Hemmungsstoffe (Inhibine) im normalen menschlichen Harn.** (Z. Hyg. **123**, 383, 1941.)

Es zeigte sich, daß steril gewonnener normaler menschlicher Harn eine zum Teil starke wachstumshemmende Wirkung auf eine Reihe von pathogenen und apathogenen Bakterien besitzt. Auch antibakterielle Wandlungsstoffe (Mutine), die die Umwandlung bestimmter Eigenschaften bewirken, z. B. Verlust der Farbstoffbildung, sind festzustellen. Sowohl die Inhibine als auch die Mutine sind wesentlich hitzebeständiger als die aus anderen Sekreten (Speichel, Nasen, Bronchialsekret, Milch). Während dort schon die Wirkung durch Erwärmen auf 56° für 30 Minuten aufgehoben werden konnte, ist hier erst eine Beeinträchtigung der Wirkung bei Erhitzen auf 100° für 60 Minuten festzustellen. HK.

Dold, H., und P. Barczyk-Hyg. Inst. Univ. Freiburg i. Br., **Besitzt das menschliche Sperma antibakterielle Schutzstoffe?** (Z. Hyg. **123**, 494, 1941.)

Frisches menschliches Sperma besitzt keinerlei antibakterielle Wirkungsstoffe (Fehlen der Inhibine).

Es wirkt im Gegenteil fördernd auf das Bakterien-Wachstum.

Während die sogenannten Außensekrete (Speichel, Nasensekret mild usw.) eine starke Hemmungswirkung entfalten, besitzen die Innensekrete (Peritonealsekret Pleurasekret, Synovia usw.) keine antibakteriellen Stoffe. Aber auch von diesen Sekreten unterscheidet sich das Sperma durch seine direkt fördernde Wirkung. HK.

Zironi, A., und E. Carbinfanti-Mikrobiol. Inst. Univ. Mailand, **Über die Biologie der Leptospiren mit besonderer Berücksichtigung der wachstumsregulierenden Faktoren.** (Zbl. Bakter. I. Orig. **147**, 242, 1941.)

Bei der Untersuchung pathogener Leptospiren in einem Phosphatpuffer-Leitungswasser-Serum-Nährboden ergab sich ihre große Neigung zur Lyse. Neben Säuren, Alkalien, Sublimat führen Galle und Gallensalze, Äther, Azeton, Chloroform, Xylol selbst bei starken Verdünnungen zur Lyse, ebenso Erwärmen auf 55° für 30 Minuten [vielleicht eine besondere Empfindlichkeit des Lipoidsystems? Ref.]. Bei hoher Temperatur (80°) kommt es zu einer Wärmefixation. Gefrieren und Auftauen führt zur Fragmentation.

Filtrationsversuche ergaben Passieren der Filterkerzen [leider ohne nähere Angaben über diese. Ref.] durch die Leptospiren, allerdings ohne Vermehrung im Filtrat. Dies wird auf die an sich geringe Zahl der durchgewanderten Keime zurückgeführt. Es zeigt sich, daß ein gewisses, mit reichlichem Impfmaterial eingebrachtes aktives Prinzip — Bioauxin genannt — zur Vermehrung notwendig ist. Nach guter Vermehrung kommt es zur Bildung von Hemmungsstoffen, die lange, ehe der Nährboden erschöpft ist, die Vermehrung verhindern. Entfernung der Keime entfernt auch den Hemmungsfaktor, der als „biostatischer Komplex" bezeichnet wird. KH.

Blaurock, G.-Inst. Robert Koch-Berlin, **Dauerkulturen von Meningokokken.** (Zbl. Bakter. I. Orig. **147**, 391, 1941.)

Nach umfangreichen Vorversuchen erwies sich ein Verfahren als günstig, bei dem die Züchtung bzw. Lebenderhaltung an der Grenzschicht eines festen und eines flüssigen Nährmediums vorgenommen wird. Aszitesagar $^1/_3$ hoch in Reagensgläsern wird mit dem Menningokokkenstammstück beimpft, nach 24 Stunden Bebrütung wird Serumbouillon bis $^2/_3$ der Reagensglashöhe eingefüllt und mit Paraffinöl überschichtet. Aufbewahrung der Kulturen bei 37°. Das Wachstum findet nur an der Grenzfläche Sol—Gel statt. [Die Diffusion schädlicher Produkte in den Agar hinein- und das langsame Herausdiffundieren von Nährstoffen dürfte viel zu dem Erfolg beitragen. Ref.] 500 Stämme waren nach einem Jahr noch am Leben, nach 2 Jahren noch zweidrittel davon. Die spezifische Agglutinierbarkeit blieb erhalten, die biochemischen Eigenschaften blieben im wesentlichen nach zweijähriger Konservierung erhalten. HK.

Fiala, S., **Über die Bedingung der rugosen Wachstumsform und des Zerfallphänomens bei Pseud. pyocyanea.** (Zbl. Bakter. I. Orig. **148**, 58, 1941.)

Die Kolonieform der verschiedenen Mikroorganismen auf festen Nährböden, wie sie durch Zusatz meist organischer gelbildender Substanzen entstehen, ist für die Systematik von entscheidender Bedeutung. Der Mechanismus der Entstehung einzelner Kolonieformen ist noch sehr wenig geklärt. Chemische und vor allem wohl auch kolloidchemische Faktoren spielen eine Rolle bei der Veränderung der typischen Kolonieform unter bestimmten Sonderbedingungen. Pseud. pyocyanea bildet unter Einfluß von Glyzerin Kolonieformen, die an diejenigen der Mykobakterien erinnern. Nimmt man an Stelle von Glyzerin Dextrose, so ist zur Ausbildung rugoser Kolonien Nikotinsäureamid notwendig.

Askorbinsäure, Zytin, Glutathion, Natriumthiosulfat bewirken als Nährbodenzusatz das Auftreten des Zerfallsphänomens einer als Pseudophagie bezeichneten Erscheinung. Es wird angenommen, daß Rugosität und Pseudophagie zwei Reaktionsformen auf verschiedene Redoxpotentiale darstellen. HK.

Bonetti, E., und A. Illényi-Inst. f. allg. Pathol. u. Bakteriol. Univ. Budapest, **Die Wirkung des Colchicins auf den Bakterienstoffwechsel.** (Zbl. Bakter. I. Orig. **148**, 114, 1941.)

Die Wirkung des Colchicins auf die Mitose pflanzlicher und tierischer Zellen veranlaßte auch eine Prüfung bei Bakterien. Es zeigte sich, daß Colchicin keine Wirkung auf die Vermehrung des Bact. prodigiosum hat (was auf Fehlen der Kernmitose zurückgeführt wird). Der Stoffwechsel wird im Sinne einer Verringerung beeinflußt, nicht wie bei Organismen höherer Ordnung im steigenden Sinn. HK.

Cicconi, M.-Biol. Labor. S. A. F. I. Russi Ancona, **Über eine besondere Kälteempfindlichkeit von Prodigiosus und Pyocyaneuskulturen auf Schrägagar.** (Zbl. Bakter. I. Orig. **148**, 147, 1941.)

Während Prodigiosus und Pyocyaneus auf Schrägagarnährböden also an der Grenzfläche Gel—Luft im Kühlschrank bei +3° nach 1—2 Monaten zugrunde gehen, halten sich Bouillonkulturen viele Monate lebend. Andere Farbstoffbildner, z. B. Staph. aureus, citreus, Sarc. flava bleiben auf Schrägagar und in Bouillon gleichgut am Leben. Im Vergleich zu diesen Bakterienarten zeigen Pyocyaneus und Prodigiosus auch eine parallel gehende erhöhte Phenol- und Alkoholempfindlichkeit. HK.

Fåhraeus, G.-Inst. f. physiol. Botanik Univ. Upsala, **Wirkung von Glukose auf Zellulosezersetzung einiger Cytophaga-Arten.** (Zbl. Bakter. II. Abt. **104**, 264, 1941.)

Während allgemein gilt, daß Cytophaga-Arten nur Zellulose als Kohlenstoffquellen verwerten können, Zucker dagegen direkt eine Giftwirkung ausüben, konnte ein Mikrocysten bildender Stamm S_3 aus Gartenerde mit abweichendem Verhalten isoliert werden.

In mineralischer Nährlösung mit Filterpapierstreifen findet bei 0,5—1 Proz. Glukosezusatz keine Papierzerstörung statt, es bilden sich darauf vielmehr erhabene eigelbe Kolonien. Nach einer besonderen Methodik, bei der die Umsetzungen von Zellulose und Glukose gleichzeitig quantitativ verfolgbar sind, zeigt es sich, daß erst nach Verbrauch der Glukose die Zellulose angegriffen wird. Vielleicht ist die Glukose ein rasch weiter verarbeitetes Zwischenprodukt des Zelluloseabbaues. Cytophaga globulosa ist glukoseempfindlicher. Es scheint, daß der Stamm S_3 den Myxobakterien nahe steht. HK.

Bortels, H.-Biol. Reichsanstalt, Berlin-Dahlem, **Über Beziehungen zwischen epidemiologischem und**

meteorologischem Geschehen, unter besonderer experimenteller Berücksichtigung der Inhibinwirkung. (Zbl. Bakter. II. Abt. **104**, 289, 1941.)

Aus der sehr umfangreichen Arbeit sei nur auf zwei experimentelle Ergebnisse eingegangen. Die Speichelwirkung (Inhibine Dolds, Bakterionoxine Knorrs, siehe die vorstehenden Referate) auf Bakt. prodigiosum ist deutlich wetterabhängig. Die Speichelwirksamkeit wird größer, ebenso die Widerstandsfähigkeit der Bakterien unter dem Einfluß antizyklonalen Wetters, geringer unter dem Einfluß zyklonalen Wetters. Die bisher unbekannte Ursache wirkt sich beim Speichel erst nach der betreffenden Wetterlage aus, es geht eben in dem komplizierteren System des Mehrzellers langsamer, während der Einzeller schon auf den das Wetter bedingenden Faktor reagiert, also direkt die kommende Wetterlage anzeigt. Je nach der Folge der Wetterlagen kann es also durch diese zeitliche Verschiedenheit zu Summation oder Subtraktion kommen. Die Bakterienhemmung ist also nach einem Hoch und vor einem Tief besonders stark und nach einem Tief und vor einem Hoch besonders schwach.

Auch die Farbtiefe der Prodigiosuskolonien ist stark wetterbedingt, Hoch bedingt hohe Farbintensität, Tief Farbschwäche. HK.

Nilsson, R.-Inst. f. Mikrobiologie der Landwirtschaftlichen Hochschule Upsala, **Über die Bedeutung der Zellstruktur für den harmonischen Verlauf des Stoffwechsels in der Zelle.** (Arch. Mikrobiol. **12**, 63, 1941.)

Bei der Untersuchung der Hefegärung einerseits und lebender Hefe andererseits mit Mazerationssäften ergeben sich zum Teil große Unterschiede, es wird angenommen, daß im zweiten Fall Teilreaktionen entgleisen, weil eben die Bahnen, die das lebende Zellsystem bietet, fehlen. Vor allem dürften die Permeabilitätsverhältnisse in der Zellmembran eine besondere Rolle spielen. Trocknet man Hefe unter schonenden Bedingungen rasch, so daß keine Autolyse eintreten kann, so sollen Permeabilitätshindernisse beseitigt werden. Sie hat dann noch den gleichen Gärungstyp wie die lebende Zelle. Durch verschiedene Eingriffe, z. B. zum Teil steigendem Phosphatzusatz, vor allem aber durch Zugabe von Toluol, zum Gäransatz läßt sich ein Übergang in den Gärtyp des strukturlosen Zymasesystems erreichen. Wie Toluol wirken andere organische Lösungsmittel, so Benzol, Tetrachlorkohlenstoff oder auch die wasserlöslichen Lipoidlösungsmittel wie Alkohol und Azeton, deren Wirkung noch schärfer hervortritt. Diese können durch ihre Wasserlöslichkeit in engeren Kontakt zum Zellpräparat kommen. Dabei handelt es sich nicht um eine Giftwirkung auf die Zymase, es wird vielmehr angenommen, daß Lipoide der Hefe eine gewisse Organisation des Zymasesystems bewirken — sowohl in der lebenden als auch in der Trockenhefe; Entfernung der Lipoide bewirkt Desorganisation. Im gleichen Sinne der Überführung des Gärtyps der Trockenhefe von der lebenden Zelle zum strukturlosen Zymasepräparat wirken Gallensäuren, Saponine, sowie Erhitzung der Trockenhefe im trockenen Zustand. Lipoidlösung, chemische Reaktion und kolloidchemische Veränderung (z. B. ein Schmelzprozeß bei der Erhitzung), die die Lipoide angreifen, wirken also gleichsinnig desorganisierend im Sinne der Veränderung des Gärtyps zu dem der Zymasegärung. Ob das Lipoidsystem selbst Organisator oder nur notwendiger Träger oder Schlepper desselben ist, läßt sich noch nicht entscheiden.

Aber auch sonst sind Hinweise für die organisierenden und regulierenden Eigenschaften der Zelllipoide schon gefunden worden.

Auch inwieweit der Begriff der Struktur als Vorbedingung für den Ablauf „lebenstreuer" Stoffwechselabläufe zellmorphologisch zu fassen ist, steht noch nicht fest.

Versuche mit einem in der bakteriologischen Mühle hergestellten Material scheinen dafür zu sprechen, daß auch eine Dispergierung der Lipoidsubstanzen in einem strukturlosen Zymasesystem zu einem regulierten bzw. organischen Ablauf des intermediären Stoffwechsels führen kann. [Es wird also eine Verständigung über die Art der Struktur notwendig sein — zell- oder ortsgebundene Struktur — sicher schon im kolloiden Bereich oder freies System Lipoid—Eiweiß mit allen möglichen auch quantitativen Übergängen. Ref.] HK.

Moriyama, Hideo, und Shunkichi Ôhashi-Shanghai Science Inst., **Die Wirkungsweise von Sublimat gegenüber Phagenprotein.** (Arch. f. Virusforschg **2**, 203, 1941.)

Coliphagenprotein, das durch Fällung beim isoelektrischen Punkt gewonnen wurde, wird in monomolekularer Reaktion von Sublimat inaktiviert. Die Inaktivierung durch Sublimat entspricht der durch Formalin, Gerbsäure und Antiserum, es wird eine intramolekulare Umwandlung ähnlich der durch Hitzedenaturierung angenommen. Kupfersulfat wirkt wie Sublimat, nur weit schwächer. Sublimat ist ein ebensogutes Mittel wie Formalin, um den Phagen zu inaktivieren, ohne ihm aber seine antigene Wirkung zu nehmen. HK.

Butenandt, A., und H. Dannenberg-Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Biochemie, Berlin-Dahlem, **Über die Einwirkung von Colibakterien auf Dehydronorcholen.** (Naturwiss. **30**, 52, 1942.)

Druckrey, Richter und Vierthaler (Naturwiss. **29**, 63, 1941) hatten festgestellt, daß Colibakterien aus dem Darm von Patienten mit Rektumkrebs in einer Pepton-Soutonnährlösung Dehydronorcholen, die physiologisch inaktive Vorstufe des kanzerogenen Methylcholanthrens, offenbar in einen krebserzeugenden Stoff umwandeln können. Ratten, die mit Extrakten aus diesen Ansätzen behandelt wurden, bekamen Sarkome (3 von 6 Tieren). Es wurde nun versucht, ob Bact. coli imstande ist, das Dehydronorcholen zu verändern; dabei wurden Colistämme von Krebskranken und gesunden Kindern und Erwachsenen geprüft. Wenn in der Soutonnährlösung wenig oder gar keine Peptone vorhanden sind, so können alle Stämme abbauen, Methylcholanthren oder eine diesem nahestehende Verbindung entsteht jedoch nicht. Isoliert wurde 22-Oxodehydronorcholen als Abbauprodukt, ob es kanzerogen wirksam ist, wird geprüft. HK.

Voelker, H. B.-Pretzsch/Elbe, **Chemische Forschungsergebnisse über Altersvorgänge im Gehirn I.** (Z. Altersforschg **3**, 257, 1942.)

In der ausführlichen Zusammenstellung ist auch Kolloidchemisches berücksichtigt. Die Beziehung zwischen Pigment und Kolloidgranula in den Zellen bleibt noch ungeklärt. Die Kondensation des Protoplasmas im Alter wird mit einer p_H-Erniedrigung durch Rück-

gang der Oxydation in Zusammenhang gebracht. Wertvoll ist die eingehende Zusammenfassung über den Wassergehalt des Gehirns und die Hirnschwellung. R. E. Lg.

Aurell, G.-Stockholm, **Über ein neues Einschlußmittel für sehr dicke mikroskopische Schnitte nebst einer Untersuchung über die Brechzahlen verschiedener fixierter Organe einiger Wirbeltiere.** Z. wiss. Mikroskopie mikroskop. Techn. **58**, 113, 1942.)

Je nach der Lichtbrechung (eine Gewebsgruppe um n_D 1,560 und eine mit n_D 1,550—1,552) werden verschiedene Mischungen des synthetischen Harzes Alcarin (n_D 1,677) mit Kolophonium in Monobrombenzol (oder Anethol) benutzt. —r.

Lanz, I.-Gießen, **Über Protoplasma und Vakuolen der Cladophorazelle.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **60**, 37, 1942.)

Durch vitale Neutralrot- oder Methylenblaufärbung erzielte Ausfällungen in der Vakuole geben im allgemeinen beim Wässern oder aber beim Übertragen in Lösungen von Neutralsalzen den Farbstoff ab, werden durch Zentrifugieren wenig oder nicht disloziert, und beim Zertrümmern der Zelle in KNO_3-Lösungen treten Kügelchen mit Vakuolenbläschen auf. Die an ausgetretenen Plasmablasen gefundene Verkleinerung der Vakuolen kann nicht als Vakuolenkontraktion im Sinne Küster's aufgefaßt werden, unterscheidet sich aber auch im Wesen von der Synärese an Vakuolen nach Fr. Weber (Kolloid-Z. **71**, 245). —r.

Petrová, J.-Prag, **Über den Vergleich der α-Strahlenempfindlichkeit von Kern und Plasma.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **60**, 148, 1942.)

Unterschieden werden ein rasch eintretender Plasmatod (bei mitbestrahltem Kern) und ein langsames Absterben der Zelle durch Kerntod. Der gleiche Unterschied findet sich in der Art der Erholung der überlebenden Zygnema-Zellen. —r.

Höfler, K.-Wien, **Unsere derzeitige Kenntnis von den spezifischen Permeabilitätsreihen.** (Ber. Dtsch. bot. Ges. **60**, 179, 1942.)

Die Permeabilitätsreihen sind nach diesem Sammelbericht nicht nur bei Änderung des Entwicklungszustandes, sondern auch bei einem in physiologischem Bereich bleibenden Wechsel der Umweltsbedingungen wesentlich modifizierbar. Neben der Erforschung der ontogenetisch bedingten Variabilität der Permeabilitätseigenschaften der Protoplasmagrenzschichten ist aber trotz der Berechtigung der Kritik W. Ruhland's (Planta **27**, 650, 1938) an voreiligen Typisierungen das Auffinden phylogenetisch (genotypisch) bedingter Permeabilitätsreihen. Zur Erfassung geeignet scheinen heute neben dem Normaltypus von Chara und Majanthemum die vier Typen von Gentiana Sturmiana (mit weit auseinandergerückten Permeabilitätswerten und extrem rascher Harnstoffaufnahme), Rhoeo (extrem rasche Glyzerinpermeation), Diatomeen (schnelle Aufnahme von Rohr- und Traubenzucker) und Beggiatoa (entfernt von allen andern Typen durch sehr hohe Durchlässigkeit des Protoplasmas und weitgehende Abhängigkeit des Verhaltens von der Molekelgröße). Als weiteres Ziel der Permeationsforschung in der vergleichenden Protoplasmatik wird die Analyse der spezifischen Beeinflußbarkeit der Permeabilität durch Versuchseingriffe diskutiert. —r.

VII. Technische Kolloidforschung.

b) Metallurgie.

De Witt, C. C.-Houghton, Mich., **Die Konzentration durch Schaumflotation.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 652, 1940.)

In dieser grundsätzlichen Übersicht über den heutigen Stand der Methodik werden die Theorien und die Erfahrungen aus den letzten 20 Jahren zusammengefaßt. Die wesentlichsten Reagenziengruppen sind: Schäumer, Sammler, Aktivatoren und Drücker. Beim Schäumer kommt es darauf an, einen plötzlichen Wechsel im Wert der Oberflächenspannung herbeizuführen. Der Schäumer mit dem stärksten Abfall der Kurve (Oberflächenspannung : molare Konzentration) wird das bewirken und daher den größten Unterschied zwischen statischer und dynamischer Oberflächenspannung zeigen. Die wichtigsten Schäumerreagenzien sind: Kiefernöl, Kresol und o-Toluidin. Bei den Sammlern muß das Reagens mit der Oberflächenschicht des Mineralteilchens reagieren oder selektiv adsorbiert und dann sehr festgehalten werden. Aus der Lösung ausfallen darf es nicht, bei der Kurve (Oberflächenspannung: Konzentration) verhält es sich ebenso wie der Schäumer. Von den zahllosen für diesen Zweck vorgeschlagenen Stoffen haben sich 4 Haupttypen besonders bewährt: Na-Alkylxanthate, Alkylthiophosphate, Alkylkarbonsäuren und Destillationsprodukte, wie z. B. Kreosot aus Steinkohlen- oder Holzteer u. dgl. Aktivatoren sind meist anorganische Salze, deren eines Ion vorzugsweise von der Mineraloberfläche adsorbiert wird oder mit ihr reagiert und dadurch diese Oberfläche befähigt, in erhöhtem Maßstab den Sammler anzuziehen. Beispiele hierfür sind $CuSO_4$ für Zinkblende oder Na_2S für Malachit. Drücker sind ebenfalls anorganische Salze, welche in entgegengesetzter Weise so auf die Oberfläche wirken, daß diese den Sammler nicht annimmt. Drücker sind selektiv und können gut bewirken, daß der eine Sammler abgestoßen wird, ohne daß die Wirkung eines chemisch anders konstituierten Sammlers beeinflußt wird. Na_2S, NaCN, Na-silikat oder -bichromat usw. können in Frage kommen. Die erstgenannten wirken nur in alkalischer Lösung. Jedenfalls spielt der p_H-Wert bei den Drückern eine große Rolle. Auch Saponin und Leim können als Drücker wirksame Verwendung finden.

Die moderne Theorie der Flotation wird anschließend behandelt. Bei der selektiven differenzialen Flotation scheidet man zunächst mehrere Mineralien zusammen von der Gangart und dann wird in einem zweiten Arbeitsabschnitt eine Aufbereitung der verschiedenen Erze vorgenommen. Neben den sulfidischen Erzen werden auch oxydische Mineralien jetzt durch Flotation aufbereitet. Eine Konzentration ist auch durch Zusammenballung der feinsten Teile möglich und wird neuerdings bei der Phosphatgewinnung angewandt. Pr.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Engelhart, G. K.-Catasauqua, Penna, **Die Flotation in ihrer Anwendung auf die moderne Zementherstellung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 645, 1940.)

Es ist neuerdings möglich geworden, im technischen Maßstab durch Flotation Kalzit und silikatische Mineralien, wie Glimmer, aus Schleimen zu trennen, welche aus sehr komplexen tonhaltigen Kalk-

steinen gewonnen werden. Um die Mineralbestandteile aufbereiten zu können, muß das Rohmaterial äußerst fein vermahlen werden (Durchgang durch Sieb Nr. 325, mit 60 Proz. Material unter 10 μ). Der Erfolg des Verfahrens beruht grundsätzlich auf der Verwendung sehr kleiner Mengen von Sammlern, die dem Schleim in kleinen Dosen in jeder Zelle eines mehrstufigen Apparates zugeführt werden. Portland-Zemente höchster Qualität werden auf diesem Wege gewonnen, und zwar aus Rohmaterialien, die man früher für wertlos hielt. Pr.

Zückert, R.-Budweis, **Die Bleistiftfabrikation. I. Die Minenerzeugung. II. Die Bearbeitung des Holzes und Fertigstellung des Bleistiftes.** (Chemiker-Ztg. 62, 281, 284, 1941.)

Diese Arbeit erschien zum 150jährigen Jubiläum der Firma L. & C. Hardtmuth in Budweis. — Bei der Herstellung der Bleistifte mit Grafitminen dient Ton als Bindemittel und es erfolgt ein Brand bei 1000—1200°. Bei den Kopier- und Pastellminen braucht man Haftstoffe, welche den Farbpulvern die Eigenschaft erteilen, beim Schreiben auf dem Papier zu haften. Als solche kommen vorzugsweise Ca- oder Mg-Stearate in Frage, daneben Fett- oder Wachsemulsionen, endlich Mineralien wie Talk, Kaolin, Grafit oder Gips. Bei der Minenherstellung werden den Pigmenten für diese Bleistiftarten Gummitragant, Tylose oder dergleichen zugesetzt, sofern man nicht Wachsschmelzen verwendet. Für Tafelkreiden benützt man nur gebrannten Gips, gegebenenfalls mit Farbzusätzen. — Die für die Bleistiftfabrikation wesentlichen Holzarten werden eingehend besprochen. Auf chemischem Wege muß meist für Quellungsminderung gesorgt werden. Durch Kochprozesse kann man bei hoher Temperatur unter Zusatz von die Oxydation fördernden Mitteln die interzellulare Struktur gewisser Hölzer lockern und durch Weichmacher das mürbe gemachte Holz wieder schnittig machen. Als Ersatz für die exotischen Hölzer sind Erle und Kiefer am ehesten geeignet. Die Brettchen mit Nut, in die man die Minen einlegt, müssen durch ausgesuchte Leime zusammengeklebt werden. Endlich wird der Bleistift lackiert und gestempelt. Pr.

Drotschmann, C.-Berlin, **Fortschritte in der Herstellung von Trockenbatterien.** (Chemiker-Ztg. 65, 53, 1941.)

Nach einer Besprechung der fabrikatorischen Fortschritte auf maschinellem Gebiet wird berichtet, daß es vorwiegend durch die Arbeit des Verfassers gelungen sei, die Luftsauerstoffbatterie auch als Trockenbatterie auszubilden. Hinweis auf: Batterien 7, 924 (1938) und DRP. 659461. Bei dem Luftsauerstoffelement wird die Depolarisation durch Aktivkohle vermittelt. Die Gefahr einer vorzeitigen Porenverstopfung im Falle der Anwendung in einer Trokkenbatterie wird durch gewisse chemische Zusätze zur Aktivkohle beseitigt, welche die Reaktionsprodukte (basische Zinksalze) in Lösung halten. Neuerdings werden bekanntlich auch Taschenlampenbatterien auf diese Art fabrikatorisch erzeugt. Die Entladungskurven lassen die Überlegenheit der Luftsauerstoff- über die Braunsteinelemente erkennen. Durch geeignete Glühbirnen wird die Lebensdauer solcher Elemente wesentlich heraufgesetzt. — Auf dem Gebiet der Braunsteinbatterien hat man erkannt, daß das Chlor der eigentliche Depolarisator ist, das über die Verbindung $MnCl_4$ in Erscheinung tritt. Ein Studium der verschiedenen Braunsteinarten hat zu einer Auswahl der bestgeeigneten Sorten geführt. Die katalytische Depolarisation im Luftsauerstoffelement geht auch ohne Chlor vor sich, z. B. in Ätzalkali-Elektrolyten. Pr.

g) Kautschukchemie.

Sparks, W. J., I. E. Lightbown, L. B. Turner und P. K. Frolich-Elizabeth, N. J., und C. A. Klebsattel-New York, **Kautschukähnliche Eigenschaften von Polybutylen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 731, 1940.)

Aus Butylenen hergestellte Polymere zeigen bei niederer Temperatur viele physikalische Eigenschaften, die dem Kautschuk ähneln. Chemisch unterscheiden sie sich dadurch vom Kautschuk, daß sie im wesentlichen gesättigte Verbindungen darstellen. Die Polybutylene, welche unter der Bezeichnung „Vistanex" im Handel sind, haben sich noch nicht nach den üblichen Methoden vulkanisieren lassen. Gegenüber Ozon und konzentrierten Säuren sind sie stabil. Beim Strecken beobachtet man ein ähnliches Röntgen-Diagramm wie beim Kautschuk. Man kann sie mit Kautschuk mischen, um dadurch dessen Widerstandsfähigkeit gegen Ozon und Säuren zu erhöhen. Kugeln aus Polybutylen sind bei Zimmertemperatur unelastisch, aber bei 100° springen sie fast ebenso gut hoch wie Kugeln aus Kautschuk. Wegen der physikalischen Ähnlichkeit und des chemischen Unterschiedes der beiden Stoffe Kautschuk und Polybutylen erlaubt ihr Vergleich einen Einblick in diejenigen Eigenschaften, für die allein der Sättigungsgrad verantwortlich ist. Aus diesem Vergleich ersieht man, daß Vulkanisation, Ozonisation und Oxydation von der Nichtsättigung der betreffenden Verbindungen bedingt sind. Die physikalischen Eigenschaften der Polybutylene mit höherem Molekulargewicht, welche von der ungesättigten Art der Bindung unabhängig sind, sind bei den beiden Stoffklassen sehr ähnlich, nämlich: Zerreißfestigkeit, Elastizität, Sprungfestigkeit, Röntgen-Struktur, elektrische und elastische Eigenschaften, fraktionierte Löslichkeit und mechanische Orientierung. Pr.

Ipatieff, V. N., und R. E. Schaad-Riverside, Ill., **Destruktive Hydrierung hochmolekularer Polymere. Polymere von Isobutylen und Butadien und natürlicher Kautschuk.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 762, 1940.)

Die destruktive Hydrierung von kautschukähnlichen Polymeren des Isobutylens führte nur zu Paraffin-Kohlenwasserstoffen, woraus hervorgeht, daß die ursprünglichen Polymeren vermutlich lange aliphatische Ketten besitzen. Die destruktive Hydrierung von Butadien-Kautschuk und von natürlichem Kautschuk führen nur zu naphthenischen Kohlenwasserstoffen. Durch die Hydrierung von Isopren erhält man Isopentan und hydrierte zyklische Polymere. Pr.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Scott, W. M.-Boston, Mass., **Die Wirksamkeit von Enzym-Entschlichtung. Quantitative Auswertung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. 32, 784, 1940.)

Zwei neue Laboratoriumsverfahren werden mitgeteilt zur Bewertung der Wirksamkeit technischer Enzyme aus Malz, tierischen Organen und Bakterien,

zur Verwendung bei der Entschlichtung. In einem Falle wird der appretierte Stoff 5 Min. bei einer gegebenen Temperatur einer 0,1proz. Lösung des Enzyms ausgesetzt und in einer standardisierten Weise gewaschen, und es wird der Gewichtsverlust ermittelt, der sich aus der Entfernung der Schlichte ergibt. Bei dem anderen Verfahren werden Stoffstreifen in ganzer Breite offen durch die Enzymlösung und anschließend durch eine Quetschrolle geführt, die so eingestellt ist, daß etwa 50 Proz. des Gewichtes auf die aufgenommene wässerige Lösung entfällt. Die so imprägnierten Stoffe läßt man während verschiedener Zeiten in einem geschlossenen Behälter stehen und spült dann dreimal mit frischem warmem Wasser, um sie alsdann abzuquetschen. Pr.

Stamm, A. J., und W. H. Petering-Madison, Wis., **Behandlung von Holz mit wässerigen Lösungen. Der Einfluß von Netzmitteln.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **32**, 809, 1940.)

Die Wasseraufnahme von trockenem Holz oder die Quellgeschwindigkeit desselben unter den üblichen Bedingungen des Einweichens werden durch Zusatz von Netzmitteln nicht verbessert. Man versteht dies, weil die Benetzungsgeschwindigkeit nicht der langsamste von den 3 Faktoren ist, welche die Wasseraufnahme des Holzes beeinflussen. Die Geschwindigkeit des kapillaren Anstieges oder die Diffusionsgeschwindigkeit in das Zelleninnere hinein kontrollieren die Geschwindigkeit der Aufnahme von wässerigen Lösungen durch Holz, außer in den ersten wenigen Minuten. Netzmittel können daher für die Verbesserung der Absorptionsgeschwindigkeit von wässerigen Lösungen oder der Quellgeschwindigkeit des Holzes gegenüber Wasser keinen praktischen Wert besitzen. Pr.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Dunn, E. J., M. Kushner und C. H. Baier, **Einfluß von Korngröße und Kornform auf die Farbenkonsistenz.** (Farben-Ztg. **47**, 138, 1942.)

Anreibungen von Rohleinöl mit 15 Vol.-Proz. verschiedener Pigmente wurden mit dem Mobilometer von Gardner-Parker untersucht. Das Porenvolumen wurde aus der Dichte des trocken gepackten Pigmentpulvers berechnet.

Der Ölbedarf steigt gewöhnlich mit dem Porenvolumen (fällt also mit der Packungsdichte). Hohes Porenvolumen bringt meist hohe Farbenkonsistenz und geringe Sedimentationsneigung.

Bei annähernd gleicher Teilchengröße nimmt die Konsistenz im allgemeinen in folgender Reihenfolge der Teilchenformen ab: lamellar, lamellar-nadelförmig, nadelförmig, rund, säulenförmig, tabular. Bei gleicher Gestalt nimmt die Konsistenz mit abnehmender Korngröße zu. Zur Erzielung gleicher Konsistenz braucht man von runden Teilchen viel mehr als von tabularen. R. E. Lg.

Burmeister, H.-Berlin, **Oberflächenschutz und Veredlung durch organische Werkstoffe.** (Chem. Apparatur **28**, 145, 1941.)

Übersicht über die wichtigsten Vorgänge beim Lackieren von Metalloberflächen. — Das Fließen des Lackfilmes durch Orientierung der Mizellen hört auf, wenn das Lösungsmittel verdunstet, oder, bei sikkativierten oder ofentrocknenden Lacken, wenn ebenfalls die Härtung beendet ist. Dabei auftretende Spannungen sind durch Weichmacher auszugleichen. An Dispersionslacken treten keine Viskositätsänderungen auf, im Bauwesen z. B. lassen sich daher Dispersionslacke an Stelle von Öllacken oder Ölfarben zum Witterungsschutz einsetzen. Bei ofentrocknenden Lacken unterscheidet man zwischen folgenden Härtungsvorgängen: oxydative Härtung beim Leinöl, Härtung durch Polymerisation beim Holzöl (beschleunigt durch Kochen und Blasen oder durch Beschleuniger), und Härtung durch Kondensation bei z. B. Phenolformaldehydharzen. Die Sicherheit der Schutzwirkung eines Lackfilmes steigt mit geringerem Schwindungsvermögen. Die Schwundbeanspruchung wird ausgeglichen durch genügendes Fließvermögen, begrenzte Rückfederungseigenschaft, genügende Dehnbarkeit, genügende Härte. Korrosionsschutz fordert geringste Feuchtigkeitsaufnahme durch den Film hindurch. Eine solche kann erfolgen durch Porosität und durch Quellung. Viele Angaben zur Herabsetzung der Porosität folgen. Die Quellung ist dagegen strukturbedingt. Die verschiedenen Kunststoffe unterscheiden sich durch ihren Quellbarkeitsgrad. Unquellbar sind Polystyrol, Chlorkautschuk, gehärtete Phenolharze, Nitrozellulosen, Benzylzellulose, gehärtete Holzölfilme. Die beiden ersten sind außerdem sehr wenig benetzbar, was auch den Schutz gegen Feuchtigkeit erhöht. Endlich ist auch auf die Feuchtigkeitsdurchlässigkeit (im dampfförmigen Zustand) zu achten. Wenn unquellbare Filme nicht genügend auf der Unterlage haften, muß der Schutzfilm sinngemäß aus verschiedenen Komponenten aufgebaut werden. Die Feuchtigkeitsbeständigkeit wird durch Einverleiben von Pigmenten unterstützt. Mennige mit Zusatz von Schwerspat und gegebenenfalls Zinkoxyd und mit Ammoniak aktivierte Kohle wirken stabilisierend. Feuchtigkeitsfest sind besonders: Chlorkautschuk, Nitrolacke, fettsäuremodifizierte Alkydharze und Alkydphenolharze. Die Feuerfestigkeit steigt bei Lacküberzügen in der Reihenfolge: Nitrolacke (150°), Azetylzellulose (300°), Öllacke und Phenolharzlacke (>450°). Anstrichfarben für Molkereileitungen müssen auch keimtötende Eigenschaften gegen Schimmelpilze besitzen. Pr.

m) Nahrungsmittelchemie.

Eckstein, E.-Erlangen, **Über Süßmost und die Verfahren seiner Herstellung.** (Die Ernährung **5**, 207, 1940.)

Der Kaltmost wird wegen seiner Freiheit von Trübung vor dem Warmmost meist bevorzugt. Der Entzug von Kleie, Pektin und anderen Trübstoffen aus ersterem bedeutet aber volkswirtschaftlich einen sehr großen Verlust. Deshalb wird gegen diesen Klarheits- und Farbenkult entschieden Stellung genommen. R. E. Lg.

Pelshenke, P., **Studien über die Backfähigkeit von Roggensorten.** (Z. Pflanzenzüchtung **24**, 1, 1941.)

Der Beginn der Stärkeverkleisterung liegt bei Weizensorten bei 59—61°, bei Roggenarten bei 50 bis 58°. Nach viskosimetrischen Messungen wird die stärkste Verkleisterung bei Roggenstärke bei 72° erreicht. Die Verkleisterungscharakteristik, die also bei den Roggenarten verschiedener ist als bei den Weizenarten, bestimmt fast die Lockerungsfähigkeit der Roggenteige wie die enzymatischen Verhältnisse. R. E. Lg.

v. Bassermann-Jordan-Deidesheim, **Aus der Geschichte des Filtrierens.** (Wein u. Rebe **1942**, 16.)

Weniger die ungenügende Helligkeit als das

Schleimigwerden des Weins führte nach Plinius zu seinem Filtrieren. Es war ein großer Fortschritt, als der Seihsack eine siebartige Unterlage erhielt. Aufschwemmstoffe wie Sand wurden schon von den Römern zum Filtrieren des Weins benutzt. Die Verwendung des reinlicheren Asbests erwähnt Goethe. R. E. Lg.

Müller, R., K. Edelmann und K. Kühn-Radebeul, **Über die Prüfung von Hyperazidititätsmitteln.** (Münch. med. Wschr. **1942**, 423.)

Den die Magensäure nur adsorbierenden Mitteln ist der Vorzug zu geben, weil z. B. Bikarbonat zu verstärkter HCl-Sekretion reizt und dadurch eine günstige Wirkung nur anfangs vortäuscht. Bei Bestimmung der p_H-Änderung des künstlichen Magensaftes durch andere Mittel ergab es sich, daß einige Präparate des Handels aus Aluminiumhydroxyd nur deshalb eine gewisse Wirksamkeit hatten, weil ihnen insgeheim etwas Magnesiumkarbonat zugesetzt war. Die Kurvenscharen der p_H-Änderungen weisen scharf auf die optimale Wirkung eines Kalziumsilikat-Gels („Gastrosil") hin, das gerade p_H 7 schafft. R. E. Lg.

Luckow, C.-Berlin, **Über die Verwendung von Stärkesirup zum Verdicken von Likören.** (Pharmaz. Zentralhalle **83**, 267, 1942.)

Stärkesirup enthält annähernd 40 v. H. Dextrin, 40 v. H. Traubenzucker und 20 v. H. Wasser. Die Süßkraft des Traubenzuckers ist in Rechnung zu setzen. Sie erreicht nur die Hälfte von dem des Rübenzuckers. R. E. Lg.

Eckstein, E., und E. Vogel-Erlangen, **Über die Membranen der Verdauungsrückstände bei Verzehr verschiedener Brotarten.** (Die Ernährung **7**, 33, 1942.)

In der Mühlenkleie finden sich alle Membranen des Getreidekorns. Es sind mit abnehmender Zartheit die Mehlkörper-, die Keimlings-, die Aleuronzell- und die Schalenmembranen. Sie werden hier mit jenem Membrangemisch verglichen, das man aus dem zerkleinerten Getreidekorn durch Einwirkung von Verdauungssäften erhält.

Der viel verbreiteten Furcht vor den sogenannten gröberen Membranen wird hier entgegengetreten. Die gröbsten sind immer noch wesentlich kleiner als die Mehrzahl der Gemüse- und Früchtemembranen, die Jeder unbedenklich in Kauf nimmt. Sie haben beim Verzehren das Nützliche, ein „Membrangefühl" auszulösen und damit zum besseren Kauen anzuregen. Die 10 g Trockensubstanz, welche in dem mehr als 200 ccm einnehmenden Membranenhaufen aus dem Tageskot eines Vollkornessers enthalten sind, sind auch nach Wirz (1939) nicht nur unbedenklich, sondern nützlich. Die Nahrung des Essers von Nichtvollkornbrot enthält zu wenig Membranen. R. E. Lg.

n) Wasser.

Wesly, W.-Ludwigshafen, **Die Verwendung von heiß entkieseltem und heiß mit Wofatit enthärtetem Wasser zur Speisung von Höchstdruckkesseln.** (Chem. Technik **15**, 41, 1942.)

Das neue zum Patent angemeldete Aufbereitungsverfahren sieht zunächst eine Entfernung von CO_2 und SiO_2 durch Behandlung mit einem Hydrat vor, das aus Dolomit gewonnen wird, und zwar bei 97°. Das Speisewasser besitzt nachher einen SiO_2-Gehalt von 0,25 mg/L. und eine Härte von 3,2°. Der restliche Kalkgehalt wird durch SO_2 neutralisiert. Dann folgt ebenfalls in der Hitze eine zweimalige Passage durch Wofatit (P-Harz), wodurch die Härte auf 0,015° absinkt. Zur Schlammabscheidung im Kessel und zur Vernichtung des Alkalis werden Ammonsulfat und Diammonphosphat zugesetzt. Der Höchstdruckdampf aus dem auf $^1/_{18}$ eingedampften Speisewasser ist völlig frei von SiO_2 und Alkali und enthält nur noch 1 mg/kg Ammoniak; das Speisewasser ist frei von O_2. Die Turbinen sind frei von Versalzung und Verkieselung. Pr.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Ladisch, R.-Chemnitz, **Experimentelle Untersuchungen über die Trocknung von quellenden Substanzen im Zerstäubungstrocknungsverfahren.** (Chemiker-Ztg. **66**, 156, 1942.)

Sieht man vom chemisch gebundenen Wasser ab, so muß man bei der Wasserentziehung unterscheiden zwischen Haft-, Kapillar- und Quellwasser. Im Verlauf der Zerstäubungstrocknung werden Haft- und Kapillarwasser ohne besondere Schwierigkeit entfernt. Der im Trockenprozeß sich ausbildende Innendruck genügt aber vielfach nicht, um das kerngebundene oder Quellwasser ebenfalls zu entfernen. Die Warmlufttemperatur von z. B. 250°, die einem Wasserdampfdruck von 40 Atm. entspräche, wirkt nicht ungehindert auf die Oberfläche des zu trocknenden Gutes ein, vielmehr beträgt die Temperatur an der Teilchenoberfläche infolge der Verdunstungskälte nicht mehr als (in jenem Beispiel) 55°, was einem Innendruck im Teilchen von nur 100 mm Hg entspricht. Um also stark Quellwasser enthaltende Stoffe zur Abgabe des Quellwassers zu veranlassen, muß man ihnen Flüssigkeiten zusetzen, welche einen hohen Dampfdruck besitzen. Je nach Art des Materials eignen sich z. B. hierfür Alkohol, Benzol, Äther oder in einzelnen Fällen HCl. Die Versuche zum Studium dieser Verhältnisse wurden in einem halb-technischen Düsentrockner des Nubilosa-Typs mit 20 L./Std. Wasserverdampfung durchgeführt, und zwar mit folgenden Systemen: Malzzuckerlösung mit Zusatz von Äther, gezuckerte Kondensmilch mit Alkohol + Äther, ein seifenähnliches Textilhilfsmittel mit Zusatz von Benzol und ein Holzhydrolysat nach Bergius mit geringem HCl-Gehalt unter Zusatz von Alkohol. In allen Fällen findet eine Aufblähung der Teilchen unter starker Verdünnung der Oberflächenhaut statt, die zu lokalen Zerreißungen führt, ein Erfolg, der ohne die Zusätze nicht erreichbar ist. Man gelangt nur auf dem vorgezeigten Wege zu sehr voluminösen Trockenpulvern mit sehr geringen Schüttgewichten zwischen 0,003 und 0,133 g/ccm. Auch so empfindliche Produkte wie Kondensmilch und Holzzucker werden auf dem neuen Wege nicht geschädigt. Pr.

Duntze, R.-Köln, **Wissenschaftliche Grundlagen und technische Fortschritte der Verwendung von Kieselgel.** (Chemiker-Ztg. **66**, 196, 1942.)

Historische Einleitung. Die Adsorptionsintensität des Gels für den zu benetzenden Stoff steigt mit der sich dabei entwickelnden Benetzungswärme. Dies gilt für Gase und Flüssigkeiten. Soll aber aus einer Flüssigkeit ein gelöster Bestandteil entfernt werden, z. B. bei der Chromatographie, so gelingt die Trennung je besser, je kleiner die Benetzungswärme für das Lösungsmittel ist. Wasser und polare organi-

sche Flüssigkeiten zeigen etwa gleich große Benetzungswärmen, ihre Trennung ist daher nur unter azeotropischen Bedingungen möglich. Kohlenwasserstoffe, insbesondere die Nicht-Aromaten, zeigen viel geringere Benetzungswärmen und lassen sich daher von Wasser mit Kieselgel trennen. Das Hauptanwendungsgebiet des Kieselgels liegt in der Trocknung von Gasen. Vorzüge: intensive Trockenwirkung, Regenerierbarkeit bei 140—180°, hartes Korn in jedem Zustande, chemische Indifferenz. Bei der statischen Trocknung z. B. im Exsikkator steigt der Wasserdampfdruck in Gegenwart von scharf getrocknetem Gel von 0,01 mm Hg auch an einer Gelart besonders günstiger Mikroporosität relativ rasch an, ein Gel mit bis 2 Proz. Wassergehalt besitzt schon unter Umständen einen Dampfdruck von 0,15 mm Hg bei 20°. Beim dynamischen Verfahren, also beim Durchleiten eines Gasstromes durch einen Trockenturm, liegen die Verhältnisse viel günstiger. Der Entwässerungsgang des Gases verläuft verschieden, je nach der Porenstruktur. Der „Durchbruch" des Wasserdampfs erfolgt am plötzlichsten bei engporigem Gel. Nur die ersten Schichten sind dabei wirklich mit Wasser gesättigt. Technische Anlagen für Sonderzwecke werden anschließend besprochen. Der wärmewirtschaftliche Vorteil der Kühlung ergibt zugleich den Vorteil gesteigerten Adsorptionsvermögens. Mit Indikator versetztes Blaugel braucht nur am Austrittsende des Turmes in einem Schauglas angebracht zu sein. Pr.

q) Kunststoffe.

Werner, K.-Wolfgang, Kreis Hanau, **Direkte Erzeugung von Stapelfasern aus Azetylzellulose nach einem elektrischen Spinnverfahren.** (Chemiker-Ztg. **65**, 389, 1941.)

Der gelöste Werkstoff befindet sich in einem Behälter, welcher mit dem einen Pol einer hochgespannten elektrischen Energiequelle verbunden ist. Durch eine Bodenöffnung tritt der Lösungsfaden in ziemlicher Dicke aus. In den darunter befindlichen Raum sind ein oder zwei isolierte Drähte gespannt, die mit dem anderen Pol der Hochspannungsquelle verbunden sind. Nach Einschaltung des Stroms tritt ein gerichteter Ionenwind in Erscheinung, der die Aufspaltung des Fadens in viele feine Einzelfäden bewirkt. Es ordnen sich also diese Einzelfäden endlos und parallel dicht nebeneinander an. — Das Potential beträgt etwa 50 Kilovolt. Als Stromquelle genügt eine Influenzmaschine; es kann auch pulsierender Gleichstrom und vielleicht auch Wechselstrom verwendet werden. Durch Einbau einer Funkenstrecke erhält man fluktuierende Spannungswerte, deren Rhythmus die Stapellänge beeinflußt. Luftfeuchtigkeit und Temperatur müssen genau kontrolliert werden. — Das Verfahren wurde zunächst an Leim ausprobiert und eignet sich besonders für Azetyl- und Propionylzellulose, daneben für Polyakrylate, Chlorkautschuk, vielleicht auch für Polyamide, die dann nicht gelöst, sondern im Schmelzfluß zur Anwendung kommen müßten. — Nach Besprechung der Eigenschaften, die für Stapelfasern besonders wichtig sind, wird berichtet, daß die elektrisch gesponnene Azetylzellulose eine gute Elastizität bei geringer Wärmeleitfähigkeit besitzt. Man kann aus ihr Fasern vom Typ der Baumwolle und der Wolle erzeugen, je nachdem man die Arbeitsbedingungen wählt. Die Festigkeit auch in nassem Zustande wird besonders betont. — Die methodischen Grundlagen des Herstellungsverfahrens sind in dem DRP. 689870 beschrieben. Pr.

Daynes, H. A., und E. B. Johnson, **Maschine zur Messung des abreibbaren Autoreifenlaufflächenkautschuks.** (J. Rubber Res. **10**, 1, 1941.)

Es wird eine ausführliche Beschreibung der Meßvorrichtung gegeben. Ein Stück des Reifens wird auf einem durch eine Spindel vor- und rückwärts zu bewegenden Hebelarm befestigt, dessen Länge dem Reifenradius entspricht. Die Oberfläche wird durch einen rotierenden Karborundzylinder bis zur völligen Abnutzung abgeschliffen. Die Schichtdicke ist durch den Spindelvorschub leicht ablesbar und das jeweils abgeriebene Volumen läßt sich leicht mit Hilfe der Bestimmung der noch vorhandenen Oberfläche (durch Ausmessung ihres Abdruckes auf einem Blatt Papier) leicht errechnen. Ueberreiter.

Treloar, L. R. G., **Kristallisationserscheinungen im Rohkautschuk.** (Trans. Faraday Soc. [2] **37**, 84, 1941.)

Durch Doppelbrechungs- und Dichtemessungen wird die Kristallisation von Kautschuk bei 0, 25 und 50° verfolgt und festgestellt, daß ein geringer Dehnungsgrad einen hohen Orientierungsgrad der Kristallite zur Folge hat. Von 100 Proz. Orientierung ab ist die Doppelbrechung ein Maß für die Zunahme der kristallisierten Bezirke. Die bei 25 und 50° gemachten Messungen zeigen, daß die Kristallisation erst bei ganz bestimmtem Dehnungsgrad einsetzt. Zum Schluß wird der Versuch einer theoretischen Deutung der Ergebnisse gemacht und geschlossen, daß die kristallinen Kautschukteilchen eine Dichtezunahme von 3,75 Proz. zeigen müssen, was mit früheren Meßergebnissen gut übereinstimmt. Ueberreiter.

Anonym, **Optische Linsen aus Kunstharzen.** (Brit. Plastics **13**, 147, 1941.)

Es wird die Fabrikationsmethode zur Herstellung von Ganzkunstharzlinsen beschrieben und auf die große Zahl der erzielbaren Brechungsindizes hingewiesen, die von 1,45 für reines Polymethylmethakrylat (Plexiglas) durch Mischung mit o-Dihydrodiphenylmethakrylpolymerisat bis zu 1,618, dem Wert für den reinen Bestandteil, ansteigen können. Ueberreiter.

Delmonte, J., **Thermoplastische Kunstharze (II).** (Rupper Age **49**, 393, 1941.)

Kurze Übersicht der Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten der Vinyl-, Akryl-, Polystyrol- und Zelluloseharze. So sind z. B. Vinylharze sehr widerstandsfähig gegenüber Säuren, Laugen und Lösungsmitteln; während Akrylabkömmlinge wiederum sehr durchsichtig, klar und alterungsbeständig sind, sie werden deshalb vor allem zu Flugzeugscheiben verwandt. Polystyrole werden ihrer leichten Verformbarkeit halber zu Spritzgußmassen benötigt und zeigen außerdem äußerst gute dielektrische Eigenschaften. Zellulose kann u. a. wegen ihrer guten Einfärbbarkeit und Bearbeitungsfähigkeit für fast alle Verwendungszwecke eingesetzt werden. Ueberreiter.

Fischer, W., und Egon Witte-Ketschendorf a. d. Spree, **Dehnbarkeit von Kunststoff-Folien.** (Kunststoffe **32**, 110, 1942.)

An elektrischen Leitern mit aufgeklebten Styroflexfolien wurden wesentlich erhöhte Dehnungen der

Folien beobachtet. Ein Einfluß des Klebemittels konnte nicht beobachtet werden. Die höhere Dehnbarkeit wird durch die Tatsache des Aufbringens auf den Leiter gesucht unter der Annahme, daß der Molekülverband einer Polystyrolfolie oder auch eines anderen Folienmaterials an sich weiter auseinandergereckt werden könnte, als es der bekannten Bruchdehnung entspricht, wenn nicht infolge von Inhomogenitäten des Materials vorzeitiges Reißen der Folie eintreten würde. Infolge inniger Haftung der Isolierfolie auf dem Leiter wird der Einfluß der schwachen Stellen der Folie ausgeschaltet, und die eigentliche Dehnbarkeit des Materials kommt zur Geltung. Als Beweis wurden Styroflexfolien auf verschiedene Trägerfolien aufgeklebt und gemeinsam einer Zerreißprüfung unterzogen. Als Ergebnis zeigt sich, daß die aufgeklebte Styroflexfolie eine weit höhere Dehnung aushält als die freigerissene. Aus den Spannungs-Dehnungs-Kurven für die zusammengeklebten Folien sieht man, daß die Bruchdehnung der kombinierten Folien im wesentlichen von der Trägerfolie bestimmt ist. Ueberreiter.

Houwink, R.-Wassenaar (Holland), **Makromolekulare Stoffe in Natur und Technik.** (Kunststoff-Technik **12**, 33, 1942.)

In einem allgemeinen Überblick werden die Prinzipien des Aufbaues von Makromolekülen erläutert. Die Bildung dieser Moleküle mit Mitteln der Technik werden denen der Natur gegenübergestellt. Es wird allgemein geschildert, welche Konstitution (Brückenbildung, Kettenlänge usw.) für bestimmte mechanische Eigenschaften optimal geeignet ist. Nach kurzer Erwähnung der Abbauvorgänge werden künftige Entwicklungsmöglichkeiten aufgezeigt. Ueberreiter.

Bücherbesprechungen.

Zur Chemie der Kunststoffe. Von Dr. Emil Dreher. Zweite, neu überarbeitete und erweiterte Auflage. 8°. 167 Seiten. (München—Berlin 1941, J. F. Lehmanns Verlag.) Preis brosch. RM 5.40, geb. RM 6.50.

Wer sich heute mit der Chemie der Kunststoffe beschäftigen will, dem wird es nicht sonderlich leicht fallen, an Hand der auf diesem Gebiete vorliegenden Literatur bis zu den Einzelheiten vorzudringen, aus deren Summe sich im allgemeinen erst neue Anregungen ergeben und Probleme sich klar abheben. Was wir an unserem Kunststoffschrifttum häufig vermissen müssen, sind die logische Entwicklung dieses Wissenszweiges und die klare Herausarbeitung der Zusammenhänge dieser Materie. Eine solche Berichterstattung macht zumeist einer allzu breiten Darstellung der technischen Anwendung und Verarbeitung der Kunststoffe Platz, alles Dinge, deren Bedeutung zwar nicht unterschätzt werden soll, um derentwillen jedoch die Hervorhebung des Stofflichen, aus dem der Chemiker seine Vorstellungswelt entwickelt, nicht zu kurz kommen sollte. Im Rahmen dieser Betrachtungen muß nun das kleine Buch des Autors „Zur Chemie der Kunststoffe" lobend besprochen werden, weil es sich bemüht, ein möglichst anschauliches Bild der derzeitigen Anschauungen der chemischen Zusammenhänge zu entwerfen. Infolge des nur geringen Umfanges des Buches sind die Ausführungen nicht erschöpfend und können es auch nicht sein. Man muß sich sogar wundern, welch eine Fülle von Material hier auf engem Raum treffend verarbeitet wird. Gegenüber der 1. Auflage ist die vorliegende zweite erheblich erweitert worden; und insonderheit ist ein größerer Abschnitt aufgenommen worden, in dem die wichtigen neueren Arbeiten über die Konstitution der Phenoplaste behandelt werden. Mit besonderem Genuß aber kann man die Abschnitte III und IV lesen, in denen über Polymerisationsvorgänge sowie über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Polymerisationsfähigkeit berichtet wird. Alles in allem kann man sagen, daß die Schrift einen ausgezeichneten Überblick über die wesentlichen chemischen Grundtatsachen und Zusammenhänge auf dem Gebiete der Kunststoffe vermittelt. Jeder, der einen guten Einblick in diese Materie gewinnen möchte, möge also dieses Buch gerne zur Hand nehmen.

W. Scheele (Celle).

Verfahrenstechnik. Beiheft VDI.-Z. Schriftenfolge für Chemie-Ingenieure, Apparatebauer und verwandte Berufe. Folge 1942, Nr. 2. 32 Seiten, mit 84 Abbildungen und 2 Zahlentafeln. (Berlin 1942, VDI.-Verlag.) Preis brosch. RM 2,75, für VDI.-Mitglieder RM 2.50.

Die von C. Edeling-Karlsruhe dargestellte Zerstäubungstrocknung, bei welcher der Feststoff einer Lösung, Emulsion oder Suspension nach der Zerstäubung und Verdunsten der Flüssigkeit bei verhältnismäßig niederer Temperatur als unverändertes, leicht lösliches Pulver gewonnen wird, hat mancherlei Kolloid-Anforderungen zu erfüllen. Die Tröpfchengröße muß ziemlich gleichmäßig sein, damit nicht die kleineren schon übergetrocknet sind, während größere noch Flüssigkeit enthalten. Zu weitgehende Verkleinerung würde ein zu hohes Schüttgewicht herbeiführen. Und so weiter. Im Zusammenhang damit steht der Bericht von E. Kirschbaum über die Versuche zum Wärme- und Stoffaustausch beim Trocknen feuchten Gutes, welche im Institut für Apparatebau der Technischen Hochschule in Karlsruhe ausgeführt worden sind.

Über eine weitere Ausbildung der interferometrischen Messung der Diffusion berichtet H. Rögener-Leipzig. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Ultraviolette Strahlen. Ihre Erzeugung, Messung und Anwendung in Medizin, Biologie und Technik. Von Dr. A. E. Herbert Meyer und Dr. Ernst Otto Seitz. 8°. 308 Seiten, mit 217 Abbildungen und 40 Tabellen. (Berlin 1942, Verlag Walter de Gruyter.) Preis geb. RM 20.—.

Das vorliegende Werk gibt zum ersten Male eine umfassende Übersicht über das gesamte Gebiet der Erzeugung, Messung und Anwendung der ultravioletten Strahlen. Es ist von besonderem Wert, daß nach einer allgemeinen Übersicht und Einführung in die Grundbegriffe vor allem die Erzeugung von UV-Strahlen und ihre Messung eingehend dargelegt wird. Gerade die technische Seite der Meßmethodik und der dazu notwendigen Geräte und Filter ist eingehend besprochen, so daß danach ein Einarbeiten ohne weiteres möglich ist. Eingehende Literaturangaben (insgesamt 953 Nummern mit vollständiger Titelangabe der Arbeiten) erleichtern sehr die Benutzung der Originalliteratur. Das Kapitel über physikalische, biologische und photochemische Wirkungen der UV-Strahlen und ihre Anwendung gibt einen umfassenden Überblick über alle Gebiete, auf denen UV-Strahlen angewandt werden, besonders

eingehend sind Biologie und Medizin behandelt. Zum Mechanismus der Ultraviolettstrahlenwirkung, soweit auch Modellversuche auf kolloidchemischem Gebiet gemacht sind, dürfte ein Hinweis auf den Beitrag von R. E. Liesegang „Strahlentherpaie", in „Medizinische Kolloidlehre", Verlag Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1935, mit seinen weiteren zahlreichen Literaturnachweisen sehr nützlich sein. In einer neuen Auflage sollte auch eine Besprechung der Ultraviolett-Mikroskopie mit ihren besonders für die Biologie wichtigen Ergebnissen und Möglichkeiten nicht fehlen. Knöll (Jena).

Elektronenmikroskopie. Von Prof. Dr. Carl Ramsauer, Direktor des AEG.-Forschungs-Instituts. 2., vermehrte Auflage des Selbstberichtes „Zehn Jahre Elektronenmikroskopie". 175 Seiten. (Berlin 1942, Springer-Verlag.) Ohne Preisangabe.

Die schon nach wenigen Monaten erschienene 2. Auflage dieses Selbstberichtes aus dem AEG.-Forschungsinstitut bringt neben einer Ergänzung, die durch die rasche Entwicklung auf diesem Gebiet bedingt ist, vor allem neues Bildmaterial. Bei der Durchsicht der Bilder drängt sich der Wunsch auf, daß für bestimmte Gebiete, z. B. Bakteriologie, ein Atlas typischer elektronenmikroskopischer Aufnahmen mit lichtmikroskopischen Vergleichsaufnahmen geschaffen werden möge. Da wohl noch längere Zeit vergehen wird, bis die heute nur an einzelnen Stellen mögliche Forschung mit Hilfe des Übermikroskops auch weiteren Kreisen möglich wird, so wäre für die Deutung von Befunden besonders eingehendere Angaben über das Objekt, seine Vorbehandlung, Präparation usw. erwünscht, als dies heute noch in vielen Fällen der Fall ist. Knöll (Jena).

Handbuch der Katalyse. Herausgegeben von G.-M. Schwab. Allgemeines und Gaskatalyse. Band I. Bearbeitet von M. Bodenstein, E. J. Buckler, E. Cremer, J. A. Christiansen, W. Jost, M. Kilpatrick, H. Mark, A. Mittasch, R. G. W. Norrish, G.-M. Schwab, R. Simha. Gr.-8°. VIII, 505 Seiten, mit 113 Abbildungen. (Wien 1941, Springer-Verlag.) Preis brosch. RM 54.—, geb. RM 57.—.

Band I enthält folgende Kapitel:

1. „Über Begriff und Wesen der Katalyse" von A. Mittasch, 52 Seiten.
2. „Allgemeine Überlegungen und Methodisches zur Katalyse" von G.-M. Schwab, 12 Seiten.
3. „Kinetische Grundlagen der Katalyse" von W. Jost, 78 Seiten.
4. „Atomphysikalische Grundlagen der Katalyse" von H. Mark und R. Simha, 92 Seiten.
5. „Thermodynamic approach to catalysis" von M. Kilpatrick, 10 Seiten.
6. „Theorie der Reaktionsfolgen und Kettenreaktionen" von J. A. Christiansen, 23 Seiten.
7. „Katalyse bei homogenen Gasreaktionen" von M. Bodenstein und W. Jost, 58 Seiten.
8. „Homogene Ortho- und Parawasserstoffkatalyse" von E. Cremer, 60 Seiten.
9. „Ignition Catalysis" von R. G. W. Norrish und E. J. Buckler, 59 Seiten.
10. „Negative Katalyse und Antiklopfmittel" von W. Jost, 37 Seiten.

Abgesehen von den beiden einleitenden Kapiteln, werden im wesentlichen allgemeine Fragen der Reaktionskinetik und des Mechanismus verschiedener Gruppen von Gasreaktionen behandelt.

Dem aufmerksamen Leser wird es nicht entgehen, daß die Ansichten der einzelnen Autoren über den Begriff Katalyse in einigen Punkten stark voneinander abweichen. An sich ist dies nicht verwunderlich, aber es wäre vielleicht zweckmäßig gewesen, darauf hinzuweisen, daß es entsprechend der Natur des Begriffes „Katalyse" dem einzelnen Forscher weitgehend selbst überlassen werden muß, wie weit bzw. wie eng er die Grenzen ziehen will, die die katalytischen von den nichtkatalytischen Reaktionen trennen sollen.

Im ersten Kapitel von Mittasch wird der Begriff und das Wesen der Katalyse erläutert und klargestellt. Neben eingehenden Diskussionen, die die Stellungnahme des Autors zur Katalyse darlegen, werden in reichem Maße, und zwar häufig ohne nähere Erläuterung, auch die Anschauungen und Äußerungen anderer, insbesondere älterer Chemiker und Naturwissenschaftler über dieses Thema angeführt und zusammengestellt. Hierdurch, wie auch durch den Versuch, die Katalyse mit philosophischen Begriffen in Zusammenhang zu bringen, wird dem Leser das Eindringen in die Materie nicht immer erleichtert. Mittasch selbst scheint den Begriff der Katalyse ziemlich scharf definiert wissen zu wollen. So wird auf Seite 4 als äußeres Kennzeichen eines katalytischen Vorganges angegeben, daß der Katalysator nach Reaktionsende wieder unversehrt und unverändert erscheinen soll. Bei den in den späteren Kapiteln behandelten Beispielen wird diese Forderung vielfach nicht beachtet.

Die Ausführungen von Mittasch auf Seite 4 über die stoffliche bzw. chemische Wirkung des Katalysators sind dem Referenten nicht ganz klar erschienen. Es könnte bei manchem Leser der Eindruck erweckt werden, als ob Prozesse, wie etwa die Ortho-Parawasserstoff-Umwandlung durch paramagnetische Gase, nicht als Katalyse bezeichnet werden sollen.

Voll und ganz zustimmen muß der Referent der Mittasch'schen Definition der „negativen Katalyse". Mittasch sagt nämlich auf Seite 31: „Negative Katalyse bedeutet Erleichterung der Vorgänge eines katalysefreien Systems durch einen Fremdstoff." Wie er weiter ausführt, ist die Vergiftung eines Katalysators oder die Hemmung einer Kettenreaktion nicht als „negative Katalyse" zu bezeichnen. Da, zum mindesten dem Referenten, keine Reaktionen bekannt sind, die der Definition der „negativen Katalyse" von Mittasch genügen, so dürfte die Konsequenz sein, das Wort „negative Katalyse" nicht zu verwenden.

Die von Jost in Kapitel 10 behandelten Fälle sollten demnach eigentlich in diesem Handbuch nicht behandelt werden, denn es handelt sich hier durchweg um Kettenreaktionen, deren Geschwindigkeit durch Zusätze gehemmt wird. Die Reaktionshemmung wird fast stets dadurch bedingt, daß ein Kettenträger in stöchiometrischer Weise durch chemische Reaktion mit dem zugesetzten Stoff verbraucht wird. Es widerspricht aber der Definition, einen solchen Stoff als Katalysator zu bezeichnen. Die andere Möglichkeit der Hemmung besteht in der Beschleunigung, d. h. also einer positiven Katalyse einer die Ketten abbrechenden Reaktion. Es dürfte ebenfalls nicht zweckmäßig sein, den für die Teilreaktion positiven

Katalysator als negativen Katalysator der Gesamtreaktion zu bezeichnen.

Im 2. Kapitel werden von Schwab einige allgemeine, die Katalyse und ihre Erforschung betreffende Fragen erörtert.

Im 3. Kapitel behandelt Jost die allgemeinen kinetischen Grundlagen chemischer Reaktionen, die naturgemäß auch für die unter dem Sammelbegriff Katalyse zusammengesetzten Reaktionen Gültigkeit haben.

Das 4. Kapitel von Mark und Simha „Atomphysikalische Grundlagen der Katalyse" überschrieben, enthält im wesentlichen eine Anzahl quantenmechanischer Rechenmethoden, mit deren Hilfe man den Bindungszustand einfacher Moleküle näherungsweise berechnen kann, ferner einige Anwendungen auf kinetische Probleme. Die Auswahl der Rechenmethoden entspricht, ohne daß dies näher begründet ist, weitgehend der von Hellmann in seinem Buch „Quantenchemie" 1937 gegebenen Darstellung. Die Beziehungen des Kapitels zur Katalyse sind denkbar gering.

Kapitel 5 enthält einige kurze, jedoch sehr lesenswerte Bemerkungen thermodynamischer Natur von Kilpatrick zum Problem „Katalyse", während der Artikel von Christiansen einen kurzen Überblick über den Formalismus und die Theorie zusammengesetzter Reaktionen gibt.

In den folgenden Kapiteln 7—10 werden eine Anzahl von Gasreaktionen, und zwar vorwiegend solche zusammengesetzter Natur, behandelt. Es bedarf keiner besonderen Erwähnung, daß insbesondere das Kapitel von Bodenstein über Kettenreaktionen dieses Gebiet in musterhafter Weise beschreibt.

Im 9. Kapitel „Ignition Catalysis" von Norrish und Buckler wird die Zündung und Oxydation zahlreicher Systeme, insbesondere solcher, die Wasserstoff und Kohlenwasserstoffe enthalten, behandelt. Bei vielen der hier untersuchten Reaktionen dürften wohl berechtigte Zweifel auftreten, ob man sie als katalytische bezeichnen soll. (Siehe hierzu auch Mittasch, Seite 4.)

Den Abschluß bildet ein Kapitel von Jost über „Negative Katalyse und Antiklopfmittel". Wie schon eingangs erwähnt, hält es der Referent in Übereinstimmung mit der Definition von Mittasch nicht für zweckmäßig, diese Reaktionen zu den katalytischen zu rechnen. Was jedoch den sachlichen Inhalt anbelangt, so muß gesagt werden, daß die bekanntermaßen recht verwickelten Vorgänge in eindrucksvoller und klarer Weise dargestellt und gedeutet werden.

Besonders hervorgehoben muß das 8. Kapitel dieses Buches werden, in dem E. Cremer die homogene Ortho-Parawasserstoffumwandlung behandelt. Dieses für den Theoretiker und Experimentator gleich reizvolle Gebiet wird hier in vorbildlicher Weise behandelt. Es ist dies um so mehr zu begrüßen, als es sich hier um die erste umfassende Darstellung dieses Themas in deutscher Sprache handelt.

H.-J. Schumacher (Frankfurt a. M.).

Physiologisches Praktikum. Teil II: Allgemeinphysiologisches Praktikum. Von Prof. Dr. E. Abderhalden. 5. ergänzte Aufl. Kl. 8°. XV/160 Seiten mit 178 Abbild. (Dresden 1942, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis brosch. RM 7.—.

Von dem bewährten Abderhalden'schen Physiologischen Praktikum ist der allgemein-physiologische Teil nunmehr in 5. Auflage erschienen, die sich von der vierten, in dieser Zeitschrift 93, 256, 1940 besprochenen Auflage kaum unterscheidet, abgesehen davon, daß einzelne Abbildungen durch neue ersetzt und zwei weitere aufgenommen wurden. Es genügt daher der Hinweis auf die frühere Besprechung. Ferner sei der Hinweis auf einen sich in beiden Auflagen findenden Druckfehler gestattet: die Prüfung des Haftens von Bildeindrücken heißt nicht Eudetik sondern Eidetik.

E. Wöhlisch (Würzburg).

Landois' Lehrbuch der Physiologie des Menschen, einschl. der Physiologischen Chemie, mit besonderer Berücksichtigung der praktischen Medizin. 22. Auflage. Bearbeitet von Prof. Dr. med. Dr. phil. h. c. R. Rosemann. Gr. 8°. 838 Seiten mit 163 Abb. und 1 Bildnis. (Berlin und Wien 1942, Urban & Schwarzenberg.) Preis brosch. RM 18.—, geb. RM 20.50.

Das altbewährte Lehrbuch der Physiologie von Landois und Rosemann ist nunmehr in 22. Auflage — der zwölften von Rosemann bearbeiteten — erschienen. Das Buch ist mit seinen 838 Seiten von den für den Studierenden der Medizin in Betracht kommenden Werken bei weitem das umfangreichste. Es spricht für den hohen Wert und die Beliebtheit des Buches, daß es in einer Zeit, in welcher der Studierende besonders gern nach kurzen, kompendienartigen Darstellungen greift, immer wieder in neuen Auflagen erscheinen kann. Dies liegt sicherlich z. T. daran, daß der Landois-Rosemann eigentlich zwei Lehrbücher in sich vereinigt, da er nicht nur die allgemeine Physiologie, sondern recht ausführlich auch die Physiologische Chemie behandelt. Andererseits füllt das Buch seiner Anlage nach in sehr glücklicher Weise eine Lücke zwischen den kürzeren Lehrbüchern und den größeren Nachschlagewerken der Physiologie aus. Der Fortgeschrittene oder wissenschaftlich Interessierte, der sich an Hand der Originalarbeiten in irgend ein Gebiet der Physiologie vertiefen möchte, wird dem Verfasser immer wieder für das sorgfältigst bis in die jüngste Zeit hinein durchgeführte Schrifttumsverzeichnis dankbar sein und wird weiterhin die Betonung des Historischen sehr begrüßen. E. Wöhlisch (Würzburg).

Die chemisch-pharmazeutische Fabrik. Monographien über chemisch-technische Fabrikations-Methoden. Von Hans Truttwin. 8 und 130 Seiten mit 102 Abbildungen und 5 Plänen. (Halle a. S. 1941, Wilhelm Knapp.) Preis brosch. RM 8.20, geb. RM 9.60.

Der Verfasser folgt dem wohl zuerst von F. A. Henglein (vgl. F. A. Henglein, Grundriß der chemischen Technik, 2. Auflage Berlin 1941; Kolloid-Z. 98, 245, 1942) inaugurierten Weg der Einführung in die chemische Technologie bewußt weiter und gibt mit dem anzuzeigenden Buch dem jungen Chemiker in einem Beispiel ein Hilfswerkzeug, wie er einen neuen Betrieb aufbauen kann. Das Buch soll den Wirkungskreis des Chemikers voll aufdecken und zur Schulung des technischen Blickes beitragen. Dieser Aufgabe wird Truttwin gerecht und gibt darüber hinaus einen ganz kurzen, schlagwortartigen Abriß einer Technologie galenischer und kosmetisch-chemischer Präparate.

Betrachtet man diese Angaben nur als Beispiele zur Veranschaulichung des im allgemeinen Teil über den Aufbau einer chemischen Fabrik Gesagte, so kann man den Versuch des Verfassers als didaktisch gelungen bezeichnen. J. Reitstötter (Berlin).

Notizen.

Zur Arbeit: Über den Einfluß der Feinstmahlung auf die Lösungs- bzw. Benetzungswärme von Zucker und Zellulose. Von J. Gundermann.

Von D. Bachmann.

Zu dem in der Arbeit von Gundermann festgestelltem Einfluß von Schwingamplitude und Wichte der Mahlkörper auf die Halbwertzeiten (= Abszissenabschnitte auf den gestrichelt eingezeichneten Halbwertlinien bei Fig. 1 und 2) ist noch zu bemerken, daß die von den schwingenden Gefäßwänden an die Mahlkörper abgegebene Leistung (gemessen als Wärmetönung) auch proportional der Wichte der Mahlkörper und dem Quadrat der Amplitude nach Gleichung[1])

$$q = C \cdot r^2 \omega^4 \cdot \gamma_K$$

wächst.

Hierin ist

q = die spezifische Leistungsaufnahme der Mahlkörper in kcal/kg · h,
r = die Amplitude in m,
ω = die Kreisfrequenz in 1/s,
γ_K = die Wichte der Mahlkörper in kg/m³,
C = eine Konstante, die Gefäßform, Zähigkeit der Flüssigkeit, Größe der Mahlkörper usw. berücksichtigt.

Weitere Versuche sind in Vorbereitung, um den Einfluß der Kreisfrequenz ω auf die Halbwertzeit nachzuprüfen.

[1]) Vgl. D. Bachmann, Untersuchung von naßarbeitenden Schwingmühlen. Z. VDI., Beih. Verfahrenstechnik **1940** Nr. 3, 82.

Notiz zum Thema: Gas-Gestalten.

Von Hans Freytag, Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 4. September 1942)

Als Beitrag zur Anschauung über eine Oberflächenspannung von Gasen und Dämpfen und als Beispiel ihrer „strahlartigen" Ausbreitung veröffentlichte R. E. Liesegang (Kolloid-Z. **100**, 65, 1942) in eindrucksvoller Weise einige seiner Feststellungen, die dem Gebiet der Photechie angehören. Unter Photechie wird bekanntlich die strahlungsähnliche Einwirkung verschiedener Substanzen, sei es im unbestrahlten, sei es im vorbestrahlten oder anderweitig aktivierten Zustand, auf die photographische Schicht verstanden. Die Bedeutung der Photechie liegt vornehmlich darin, daß ihre Kenntnis verhindert, strahlungsähnliche Erscheinungen oder „neue" Strahlungen, an denen in Ermanglung besserer Deutungen oft ein großer Bedarf besteht, auf photographischem Wege unmittelbar, und daher nicht einwandfrei, nachzuweisen, im Hinblick auf ihre geringe Intensität unter Umgehung jeglicher Optik. Die photographische Praxis zieht aus den einschlägigen Erfahrungen insofern Vorteile, als sie die Aufbewahrung photographischen Materials unter besonderen Bedingungen vornimmt und Verpackungspapiere vor Verwendung auf ihre photechische Wirksamkeit prüft (Hans Freytag, Gebrauchsfotografie **45**, 207, 1938).

Der von Liesegang in der vorerwähnten Arbeit durch die Bildung des Begriffs „Gas-Gestalten" treffend zum Ausdruck gebrachte Gedanke rückt die Probleme der Photechie in einen völlig neuen Blickwinkel. Es ist zu erwarten, daß das bisher Geleistete und Beobachtete — es wurde in einem sehr umfangreichen Schrifttum festgehalten — in kolloidchemischem Sinne nunmehr eine Neubearbeitung erfährt. Man muß aufrichtig sein: Die photechischen Eigenschaften eines Körpers, besonders die Tatsache einer annähernd geradlinigen Fernwirkung, sind keineswegs geklärt, wenn auch eine Strahlung offenbar ausscheidet.

In diesem Zusammenhange möchte ich einige eigene Versuche in Erinnerung bringen (Hans Freytag, Photogr. Korr. **72**, 3, 1936), von denen einer ebenfalls als ein Beispiel für Gas-Gestalten gelten dürfte.

Ein sauberes Fichtenholzbrett, das über seine ganze Fläche 120 Minuten lang UV-bestrahlt worden war [in der Holzsubstanz der Oberfläche entstehen dadurch nach O. Richter (Z. angew. Bot. **14**, 110, 1932) infolge Oxydation phenolartige, mit Eisensalzen nachweisbare Verbindungen], wurde, mit dieser der Photoschicht zugekehrt, über ihr in 8 mm Entfernung befestigt. Zwischen Photo- und Holzplatte wurde eine Zinkblechschablone in 4 mm Abstand angebracht, die die Buchstabenfolge „Licht" ausgestanzt aufwies. Die Versuchsanordnung befand sich drei Tage lang in einem Dunkelkasten. Nach dieser Zeit entwickelt zeigte die Platte deutlich und natürlich spiegelbildlich das Wort „Licht", wenn auch mit etwas verschwommenen Konturen (vgl. Bild 3 meiner Arbeit, Photogr. Korr. **72**, 3, 1936).

Es muß sich sonach eine gas- oder dampfförmige Substanz fast geradlinig von der Holzoberfläche, die auf Grund der UV-Bestrahlung stärker oxydiert worden war bzw. an der sich verstärkt weiter Oxydationsvorgänge vermutlich unter gleichzeitiger Bildung von Peroxyden abspielten, solche Peroxyde mitführend, auf die Photoschicht gesenkt haben. Dort wurden sie von der Gelatine sofort festgehalten und verursachten ein entwickelbares Bild.

* * *

Anmerkung von R. E. Liesegang: G. v. Romberg sprach brieflich die Vermutung aus, daß eine Vergrößerung der Wirkungsbreite beim zweiten und den folgenden Blättern zu erwarten sei. — Das trifft jedoch nicht zu, wenn das eindringende Gas mit irgendwelchen Bestandteilen in Papier chemisch reagiert. Bei dieser Vereinigung von Diffusion und chemischem Umsatz wird auch die Begrenzung so scharf.

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig. Für die Anzeigen verantwortlich: Anton-Georg Hüwet, Dresden-Bl. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — Pl. 5.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

Oktober 1942

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzender: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten ohne feste Anstellung 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Juli-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Ebring:

Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Dresden, Dresden A 28, Langemarckstraße 66 b.

Riehl, Dr. habil. N., Berlin-Lichtenberg, Kielblockstraße 1.

Tagesnachrichten

Berlin. Prof. Dr. A. Butenandt, Direktor des Kaiser-Wilhelm-Institutes für Biochemie, Berlin-Dahlem, wurde zum korrespondierenden Mitglied der Deutschen Akademie für Luftfahrtforschung ernannt.

Prof. Dr. Dr. C. Krauch erhielt die Goldene Leibniz-Medaille.

Prof. Dr. Hans Geiger, Direktor des Physikalischen Institutes der Technischen Hochschule, wurde am 30. September 60 Jahre alt.

Bitterfeld. Direktor Dr. Robert Suchy, Leiter der wissenschaftlichen Laboratorien der I. G. Farbenindustrie, Bitterfeld, ist im Alter von 65 Jahren verstorben.

Braunschweig. Dr. phil. habil. Georg Schultze wurde zum o. Professor der chemischen Technologie und Direktor des Institutes für chemische Technologie an der Technischen Hochschule ernannt.

Fortsetzung umstehend

! *Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung* !

Breslau. Doz. Dr. phil. habil. F. Bopp, Berlin, wurde beauftragt, für das Wintersemester 1942/43 den Lehrstuhl für theoretische Atom- und Kernphysik an der Universität Breslau zu vertreten.

Celle i. Hann. Dr. habil. W. Scheele, Reichsforschungsanstalt für Seidenbau, wurde zum Regierungsrat ernannt.

Freiburg i. Br. Dr. phil. nat. habil. E. Husemann, Freiburg i. Br., wurde zur Dozentin für organische Chemie ernannt.

Hamburg. Dr. rer. nat. habil. K. Heyns ist unter Zuweisung an die Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Hamburg zum Dozenten für das Fach Chemie ernannt worden.

Prof. Dr. Schlubach ist zum o. Professor der Chemie an der Universität und zum Direktor des Chemischen Staatsinstitutes ernannt worden.

Heidelberg. Dr.-Ing. habil. Ernst Wiesenberger wurde zum Dozenten für Chemie an der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Fakultät der Universität ernannt.

Innsbruck. Dr. K. Kindler, Innsbruck, apl. Professor für pharmazeutische Chemie, wurde zum o. Professor ernannt.

Marburg a. d. Lahn. Professor Dr. Franz Arthur Schulze, em. Ordinarius für theoretische Physik an der Universität Marburg, vollendete am 27. August 1942 sein 70. Lebensjahr.

Posen. Dozent Dr. Theodor Förster wurde zum o. Prof. der physikalischen Chemie ernannt.

Dr. phil. habil. F. Gestirner, Posen, wurde zum Dozenten für angewandte Pharmazie ernannt.

Prag. Dr. habil. F. Turba, Universität Prag, wurde zum Dozenten für Chemie ernannt.

Rostock. Dr. G. Rienäcker, b. a. o. Professor und Abteilungsvorstand am Allgemeinen Chemischen Laboratorium der Universität Göttingen, erhielt eine Berufung auf den Lehrstuhl für anorganische Chemie an der Universität Rostock und wurde mit der Wahrnehmung dieser Professur beauftragt.

Stuttgart. Dozent Dr.-Ing. Gerhard Schmid wurde zum apl. Professor für physikalische Chemie an der Technischen Hochschule ernannt.

Wien. Dr. phil. habil. Hans Börsch wurde zum Dozenten für Experimental-Physik ernannt.

Dr. phil. habil. Willibald Jentschke wurde zum Dozenten für Physik ernannt.

Würzburg. Doz. Dr. med. habil. Ernst Müller, Oberarzt am Physiologisch-Chemischen Institut, wurde zum apl. Professor für physiologische Chemie ernannt.

Doz. Dr. phil. et med. habil. W. Neumannn, wurde zum apl. Professor für Pharmakologie ernannt.

Kürzlich erschien:

Das Geschwulstproblem

in Chemie und Physiologie

Von **Prof. Dr. K. Hinsberg**

Leiter der Chemischen Abteilung des Pathologischen Institutes der Charité, Berlin

unter Mitwirkung von

Dr. Wo. Trappe
Patholog. Institut der Charité, Berlin

Dr. W. Rodewald
Institut gegen Geschwulstkrankheiten im Virchow-Krankenhaus, Berlin

Dr. habil. J. Klinke
I. G.-Biolaboratorium, Oppau

XVI, 434 Seiten mit 4 Abbildungen

RM 30.—, geb. RM 32.—

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 57)

Die Beiträge, die in den letzten Jahren für die Erforschung der malignen Geschwülste geliefert worden sind, sind außerordentlich zahlreich, und, obschon an eine endgültige Darstellung nicht gedacht werden kann, weil das Problem selber noch ungelöst ist, ist es notwendig, von Zeit zu Zeit einen Überblick über den Stand der Forschung zu geben und besonders darauf zu achten, daß nicht nur ein enges Arbeitsgebiet, wie es beispielsweise die Biochemie darstellt, von entscheidender Bedeutung für das Krebsproblem ist, sondern daß hierzu die mannigfachsten Veränderungen im Organismus von gleicher Bedeutung sind. Die in dieser Beziehung grundlegende Schrift, die auf Grund jahrelanger Arbeit und großer Erfahrung durch einen Arbeitskreis verfaßt worden ist, wird eine wesentliche Lücke auf dem Gebiet der Geschwulstliteratur schließen. Die umfassende und vielseitige Bearbeitung des Krebsproblems geht schon aus dem Inhalt des Werkes hervor.

INHALT (Hauptkapitel): **I. Anorganische Stoffe:** A. Kationen. B. Anionen. **II. Organische Stoffe:** A. Eiweiß — Peptide — Aminosäuren — Amine. B. Nucleo-Proteine — Nucleotide — Purin-Derivate — Pyrimidin-Derivate. C. Kohlehydrate. D. Die lipoidlöslichen Stoffe. **III. Wirkstoffe:** A. Innere Sekretion und Krebs. B. Vitamine. C. Fermente. **IV. RES** [Reticuloendotheliales System] und seine Beziehungen zum bösartigen Geschwulstwachstum.

Ausführliche Zusammenstellungen der sehr umfangreichen Literatur des In- und Auslandes ergänzen diese wichtige Monographie.

Fachleute, die bereits Einblick in das Manuskript, bzw. die Korrektur nehmen konnten, äußern sich durchweg günstig, z. B.

„...Es ist eine erstaunliche Fülle von Material darin verarbeitet, und viele werden das Erscheinen eines solchen Werkes begrüßen..."
„...Das scheint mir allerdings ein sehr wichtiges, bedeutungsvolles Werk zu sein!.."

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig